ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

14. BAND, HEFT 2

MIT 21 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben September 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Curt Schuster, Über die Kinetik der katalytischen Hydrierung des Äthylens. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 8. 31.)

Gerhard Jung und *Ernst Kunau*, Über die durch Zinkoxyd sensibilisierte photochemische Ozonbildung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 22. 8. 31.)

E. Zintl und *A. Harder*, Über Alkalihydride. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 8. 31.)

Friedrich Buschendorf, Über einen Gallium—Zinkspinell Ga_2ZnO_4. (Eingegangen am 20. 8. 31.)

Ernst Walling, Über die Stellung des Uran Z in der Uranzerfallsreihe. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 22. 8. 31.)

K. L. Wolf und *W. J. Gross*, Über die Dipolmomente homologer Alkohole, Ester und Ketone. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 8. 31.)

H. L. Donle, Über Dipolmomente von Estern mit verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffresten. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 30. 8. 31.)

O. Fuchs, Über eine allgemeine Formel zur Berechnung von Dipolmomenten. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 9. 31.)

K. L. Wolf und *H. G. Trieschmann*, Über die Dipolmomente von Chlortoluolen und Tolunitril. (Eingegangen am 1. 9. 31.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Fortsetzung 3. Umschlagseite.

Röntgenanalyse der Systeme Gold—Antimon und Silber—Zinn.

Von

O. Nial, A. Almin und A. Westgren.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 31.)

Um die Zustandsschaubilder der Systeme Gold—Antimon und Silber—Zinn nachzuprüfen, sind Legierungsreihen derselben mittels der röntgenographischen Pulvermethode untersucht worden. Die Zustandsschaubilder ebenso wie Oftedals Angaben über die Kristallstruktur von $AuSb_2$ werden bestätigt. Das Silber—Zinn-System stellt sich als mit dem von Silber—Antimon analog heraus.

Als ein Glied der in den hiesigen Instituten betriebenen Untersuchungen über binäre Legierungen von Kupfer, Silber und Gold mit anderen Metallen sind auch die Systeme Gold—Antimon und Silber—Zinn Röntgenanalysen unterzogen worden.

Die Untersuchungstechnik ist dabei die übliche gewesen. Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen der Metalle, in so reiner Form wie sie käuflich erhalten werden konnten, in evakuierten Quarz- oder Glasröhren hergestellt. Um etwaige Ungleichförmigkeiten in der Zusammensetzung zu beseitigen, wurden sie längere Zeit erhitzt. Die für die Röntgenanalyse bestimmten Pulver wurden alle durch kurzdauerndes Erwärmen im Vakuum rekristallisiert. Es kam nur die Pulvermethode zur Anwendung, wobei $Fe-K$-Strahlung ($\lambda_{\alpha_1} = 1{\cdot}932$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1{\cdot}936$ Å, $\lambda_{\beta} = 1{\cdot}753$ Å) benutzt wurde. Die Photogramme wurden mittels Phragméns Fokussierungskameras aufgenommen.

Die Gold—Antimon-Legierungen.

Nach R. Vogel[1]), der die Gold—Antimon-Legierungen mikroskopisch und thermisch-analytisch untersucht hat, vereinigen sich diese Metalle zu einer Verbindung $AuSb_2$, welche die einzige intermediäre Phase dieses Systems darstellt.

$AuSb_2$ ist schon von I. Oftedal[2]) röntgenkristallographisch untersucht worden, wobei festgestellt wurde, dass diese Kristallart dieselbe Struktur wie Pyrit besitzt. Für die Kantenlänge des Elementarkubus fand Oftedal den Wert $6{\cdot}636 \pm 0{\cdot}01$ Å.

[1]) R. Vogel, Z. anorg. Ch. **50**, 145. 1906. [2]) I. Oftedal, Z. physikal. Ch. **135**, 291. 1928.

Diese sämtlichen Angaben sind durch unsere Röntgenanalyse bestätigt worden. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, wo die Photogramme der am meisten abgebeugten Interferenzen wiedergegeben sind, ist nur eine intermediäre Phase im System vorhanden. Die Röntgendaten derselben stimmen mit einer Pyritstruktur völlig überein. Für den Gitterparameter hat sich der Wert 6·647 ± 0·005 Å ergeben.

Die Interferenzlinien dieser Kristallart verändern nicht ihre Lage, je nachdem die Phase sich mit Gold oder Antimon in Gleichgewicht befindet. Das Homogenitätsintervall ist demnach sehr eng. Aus der konstanten Lage der Linien der Gold- und der Antimonphase ergibt

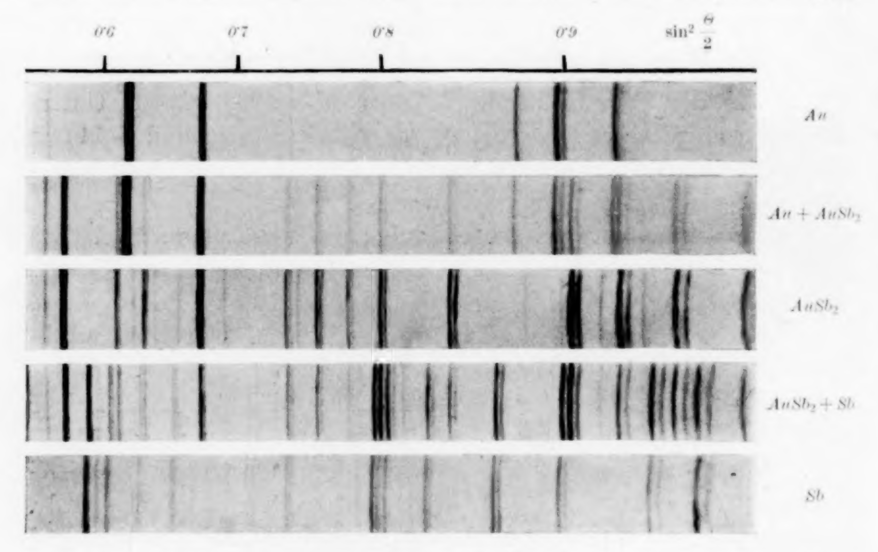


Fig. 1. Pulverphotogramme von Gold—Antimon-Legierungen. *Fe—K*-Strahlung.

sich auch, dass keines dieser Metalle bei der fraglichen Rekristallisationstemperatur — etwa 300° — eine merkliche Löslichkeit für das andere besitzt. Die Photogramme von antimonarmen Legierungen, die bei etwas höherer Temperatur rekristallisiert wurden, zeigen jedoch eine Linienverschiebung, die einer Parametervergrösserung des Goldphasengitters von 4·070 Å des reinen Goldes bis zu 4·080 Å entsprechen. Bei höherer Temperatur kann Gold also Antimon in fester Lösung in einer Menge aufnehmen, die aus einem Vergleich mit der Parametervariation der entsprechenden Silber—Antimon-Phase[1]) zu etwa 1 Atomproz. geschätzt werden kann.

[1]) A. Westgren, G. Hägg und S. Eriksson, Z. physikal. Ch.(B) 4, 453. 1929.

Die Silber—Zinn-Legierungen.

Eine Übersicht über frühere Untersuchungen des Silber—Zinn-Systems hat unlängst A. J. MURPHY[1]) mitgeteilt. Wir gestatten uns darauf zu verweisen. MURPHY hat auch eine sehr gründliche Prüfung der Angaben über das System bewerkstelligt, die ihn zum Aufstellen eines revidierten Zustandsschaubildes (Fig. 2) desselben veranlasste.

Aus der Fig. 3, die eine Reihe unserer Photogramme enthält, ersieht man, dass zwei intermediäre Phasen im System auftreten. Die Photogramme zeigen auch, dass diese beiden Kristallarten ε

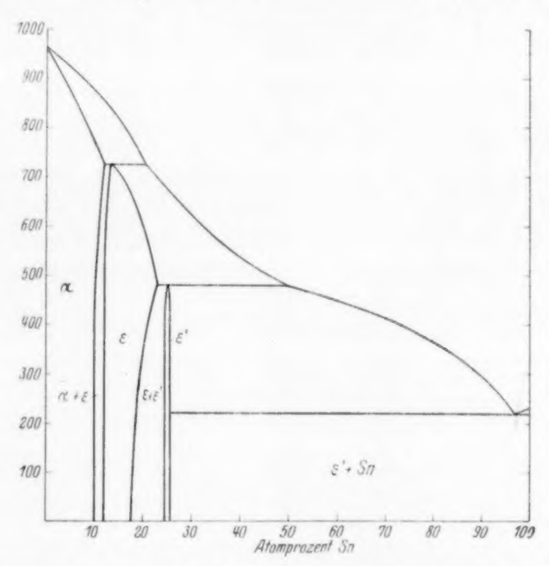


Fig. 2. Zustandsschaubild des Silber—Zinn-Systems nach A. J. MURPHY.

und ε' einander bezüglich der Struktur sehr ähnlich sind. Ihre Interferenzbilder erinnern sehr aneinander; es besteht nur der Unterschied zwischen ihnen, dass die meisten Linien, die im Photogramm der ε-Phase einfach sind, in dem der ε'-Phase verdoppelt auftreten. Die erste Kristallart hat ihre Atome in einem Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung angeordnet, während die andere ein Gitter besitzt, das, obwohl mit jenem gleichartig, doch ein klein wenig davon verschieden ist. Das letztere kann aus dem ersteren durch eine ganz geringfügige Deformation desselben abgeleitet werden, die eine Erniedrigung der Symmetrie von hexagonal auf rhombisch bewirkt.

[1]) A. J. MURPHY, J. Inst. Met. **35**, 107. 1926.

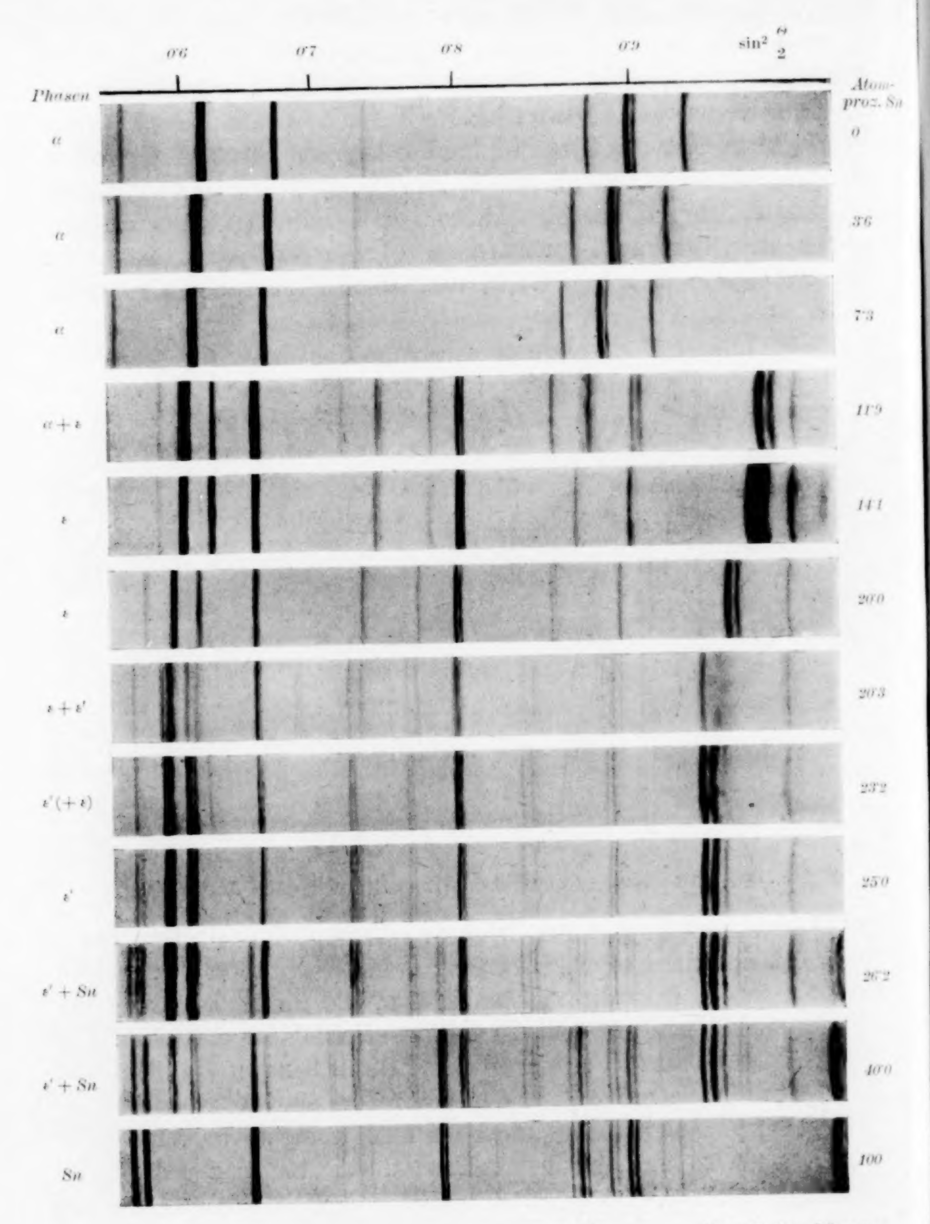


Fig. 3. Pulverphotogramme von Silber—Zinn-Legierungen. *Fe*—*K*-Strahlung.

Tabelle 1. Pulverphotogramm der ε'—Ag—Sn-Phase mit 25 Atomproz. Sn.

$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	Int. beob.	Int. ber.	$\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ ber.
110	β	s.	—	0·1161	0·1150
020					0·1160
002	β	m.	—	0·1356	0·1352
110	α	m.	24	0·1404	0·1396
020			12		0·1408
111	β	m.	—	0·1496	0·1488
021					0·1498
002	α	st.	41	0·1647	0·1640
111	α	s.st.	102	0·1814	0·1806
021			51		0·1818
112	β	s.	—	0·2506	0·2502
022					0·2512
112	α	st.	20	0·3043	0·3036
022			10		0·3048
200	β	m.	—	0·3462	0·3440
130					0·3470
200	α	st.	11	0·4199	0·4176
130			26		0·4212
202	β	m.	—	0·4810	0·4792
132					0·4822
221	β	s.	—	0·4939	0·4939
041	β	s.	—	0·4984	0·4978
113	α	st.	32	0·5098	0·5086
023			16		0·5098
004	β	s.	—	0·5406	0·5408
220	α_1	s.	5	0·5577	0·5584
220	α_2	s.	—	0·5601	0·5606
040	α	s.	3	0·5635	0·5632
202	α_1	m.	21	0·5816	0·5816
202	α_2	s.	—	0·5836	0·5839
132	α_1	st.	43	0·5854	0·5852
132	α_2	m.	—	0·5877	0·5877
222	β	s.s.	—	0·5953	0·5952
221	α_1	st.	32	0·59[illegible]4	0·5994
221	α_2	m.	—	0·6017	0·6018
041	α_1	m.	16	0·6043	0·6042
041	α_2	m.	—	0·6069	0·6069
004	α_1	m.	11	0·6561	0·6560
004	α_2	s.	—	0·6594	0·6587
222	α_1	m.	11	0·7223	0·7224
222	α_2	s.	—	0·7250	0·7253
042	α_1	s.	5	0·7276	0·7272
042	α_2	s.	—	0·7302	0·7304
223	β	s.	—	0·7638	0·7642
043	β	s.s.	—	0·7668	0·7682
114	α_1	st.	11	0·7962	0·7956
024			5		0·7968
114	α_2	st.	—	0·7996	0·7989
024					0·8002
311	β	s.	—	0·8362	0·8368

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	Int. beob.	Int. ber.	$\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ ber.
2 4 1	β	s.	—	0·8411	0·8418
1 5 1	β	s.	—	0·8442	0·8448
2 0 4	β	s.	—	0·8842	0·8848
1 3 4	β	s.	—	0·8869	0·8878
2 2 3	α_1	st.	32	0·9275	0·9274
2 2 3	α_2	st.	—	0·9312	0·9312
0 4 3	α_1	st.	16	0·9321	0·9322
0 4 3	α_2	m.	—	0·9362	0·9363
1 1 5	β	m.	—	0·9588	0·9600
0 2 5	β	s.	—	0·9600	0·9610

Wir sind hier wieder auf eine Erscheinung gestossen, die schon zweimal vorher beobachtet worden ist. Es sind nämlich sowohl im Silber—Antimon[1]) wie im Eisen—Stickstoff-System[2]) Phasen hexagonaler dichtester Kugelpackung angetroffen worden, die als nächste Nachbarn in den Zustandsschaubildern Kristallarten haben, die eine ganz wenig deformierte Struktur derselben Art besitzen. Die Atomanordnung dieser Phasen mit rhombisch „deformierter" hexagonaler dichtester Kugelpackung wird in Fig. 4 veranschaulicht. Wenn das Verhältnis $a_2 : a_1$ der beiden Kantenlängen der Basisfläche genau $\sqrt{3} : 1$ wäre, würde die Struktur vom Typus hexagonaler dichtester Kugelpackung sein. Für die betreffenden Silber—Antimon- und Eisen—Stickstoff-Phasen ist $a_2 : a_1$ aber nicht $\sqrt{3} : 1$, d. h. 1·732, sondern 1·743 bzw. 1·744 : 1.

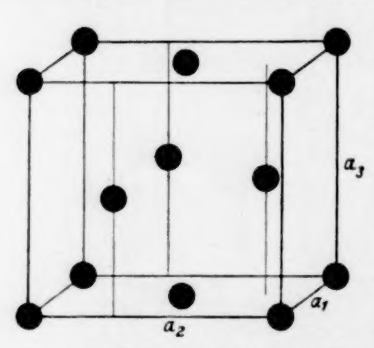


Fig. 4. Atomanordnung der ε'-Phase des Silber—Zinn-Systems.

Die Elementarzelle der ε'-Phase des Silber—Antimon-Systems ist, wie erwähnt, von derselben Art wie die der Fig. 4. $a_2 : a_1$ ist aber hier nicht grösser als $\sqrt{3} : 1$, sondern kleiner. Statt 1·732 : 1, das einem hexagonalen Gitter entspricht, ist $a_2 : a_1$ in diesem Falle 1·723 : 1.

Dass eine Struktur dieser Art sich aus den Röntgendaten ableiten lässt, ergibt sich aus der Tabelle 1, wo die experimentell bestimmten

---

[1]) A. Westgren, G. Hägg und S. Eriksson, loc. cit. [2]) G. Hägg, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis (4) 7, Nr. 1. 1929. Z. physikal. Ch. (B) 8, 455. 1930.

$\sin^2 \frac{\Theta}{2}$-Werte (Θ = Abbeugungswinkel) mit den unter der erwähnten Voraussetzung theoretisch berechneten verglichen werden. Die Konstanten der quadratischen Form

$$\sin^2 \frac{\Theta}{2} = A_1 h_1^2 + A_2 h_2^2 + A_3 h_3^2,$$

nach der die $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$-Werte der Tabelle 1 berechnet wurden, sind in der Tabelle 2 angegeben. Die unter Voraussetzung einer Struktur der erwähnten Art berechnete Intensität, Int., der α_1-Interferenzen stimmt auch, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, sehr gut mit der beobachteten überein. Die letztere, die nur geschätzt wurde, wird in der Tabelle mit s.st. = sehr stark, st. = stark, m. = mittelstark, s. = schwach und s.s. = sehr schwach graduiert.

Tabelle 2. Konstanten der quadratischen Form von $\varepsilon'-Ag-Sn$ mit 25 Atomproz. *Sn*.

Strahlung	A_1	A_2	A_3
α_1	0·1044	0·0352	0·0410
α_2	0·1048	0·03536	0·04117
β	0·0860	0·0290	0·0338

Die Kantenlängen der Elementarzelle berechnen sich demgemäss zu $a_1 = 2{\cdot}989$ Å, $a_2 = 5{\cdot}149$ Å und $a_3 = 4{\cdot}771$ Å. Aus diesen Daten und der Dichte der Legierung, die zu 9·9 bestimmt wurde, ergibt sich die Zahl der Atome innerhalb der Zelle zu 3·97, was innerhalb der Versuchsfehler mit dem erwarteten Wert 4 übereinstimmt.

Das Abbeugungsvermögen der Silberatome ist dem der Zinnatome so gleich, dass es in diesem Falle nicht möglich ist zu entscheiden, ob die beiden Atomarten in bezug aufeinander regelmässig geordnet sind.

Die Werte der Gitterparameter der untersuchten Legierungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Innerhalb der Homogenitätsgebiete verändern sich einige derselben sehr stark mit der Konzentration. Es wird dies im Diagramm der Fig. 5 veranschaulicht. Innerhalb der Zweiphasengebiete sind aber die Parameterwerte der bei ein und derselben Temperatur (400°) rekristallisierten Legierungen von der Konzentration unabhängig, was durch horizontale Kurvenstücke im Diagramm dargestellt wird. Aus den Schnittpunkten dieser

Tabelle 3.

Gitterparameter der untersuchten *Ag—Sn*-Phasen.

Zinngehalt in Atomproz.	Phasen	Parameter in Å		
0	α		4·077	
3·7	α		4·093	
7·3	α		4·108	
12·0	α		4·125	
	ε	2·925		4·774
14·2	ε	2·928		4·774
19·7	ε	2·952		4·772
20·4	ε	2·953		4·771
	ε'	2·985	5·144	4·771
23·3	ε	2·953		4·771
	ε'	2·985	5·144	4·771
25·0	ε'	2·989	5·149	4·771
26·0	ε'	2·994	5·154	4·771
38·5	ε'	2·994	5·154	4·771
	Sn	5·821	3·174	

horizontalen Geraden mit den geneigten Linien ergeben sich, wie ersichtlich, die Sättigungskonzentrationen der verschiedenen Phasen bei der Rekristallisationstemperatur, die in diesem Falle 400° war.

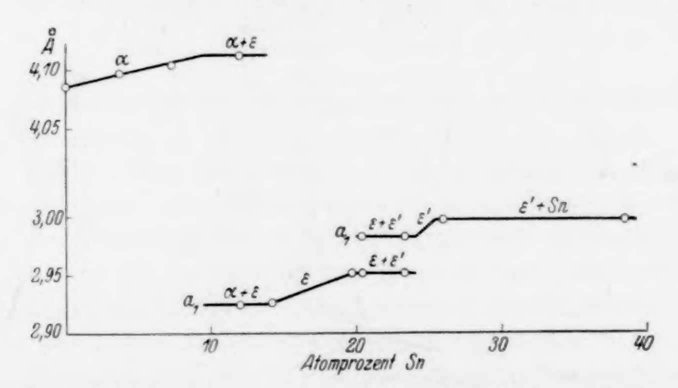


Fig. 5. Variation der Gitterparameter der Silber—Zinn-Phasen.

Aus der Fig. 5 können wir also entnehmen, dass die α-Phase bei 400° bis zu 11·4 Atomproz. Zinn in fester Lösung aufzunehmen vermag und dass die Phasen ε und ε' bei dieser Temperatur innerhalb der Intervalle 13·3 bis 19·7 bzw. etwa 24 bis 25·5 homogen sind. Diese Ergebnisse stimmen völlig mit MURPHYS Zustandsbild (Fig. 2) überein.

Tabelle 4. Achsenverhältnis der Kristallarten ε und ε'.

Zinngehalt in Atomproz.	Phase	$a_3 : a_1$ bzw. $a_3 : a_2 : a_1$
13·3	ε	1·634 : 1
14·2	ε	1·630 : 1
19·7	ε	1·617 : 1
24·0	ε'	1·598 : 1·723 : 1
25·0	ε'	1·596 : 1·722 : 1
26·0	ε'	1·593 : 1·721 : 1

In der Tabelle 4 sind die Werte der Achsenverhältnisse der ε- und der ε'-Phase mitgeteilt. Bei der silberreichen Grenze jener Phase fällt das Achsenverhältnis praktisch mit $2\sqrt{\frac{2}{3}}$, d. h. 1·633 zusammen. Es ergibt sich daraus, dass die Atome im Gitter bei dieser Konzentration sphärische Form haben. Wie bei den sämtlichen bisher untersuchten Phasen dieser Art, die in binären Legierungen von Kupfer, Silber und Gold auftreten — sie dürften jetzt etwa ein Dutzend betragen —, gefunden wurde, vermindert sich das Achsenverhältnis auch der ε—*Ag*—*Sn*-Phase mit abnehmendem Gehalt des edlen Metalls.

Zusammenfassung.

Eine Röntgenanalyse des Gold—Antimon-Systems hat teils das von R. Vogel aufgestellte Zustandsschaubild desselben, teils die Ergebnisse einer von I. Oftedal ausgeführten Röntgenuntersuchung der Verbindung $AuSb_2$ bestätigt. Die Homogenitätsgebiete der Phasen des Systems sind sehr eng. Für den Gitterparameter von $AuSb_2$ wurde der Wert 6·647 ± 0·005 Å gefunden.

Durch eine Röntgenanalyse des Silber—Zinn-Systems ist das unlängst von A. J. Murphy aufgestellte Zustandsschaubild desselben bestätigt worden. Es ist dem Silber—Antimon-System ausserordentlich ähnlich. In den Legierungsreihen dieser beiden Metallpaare tritt bei abnehmendem Silbergehalt nach der Silberphase α zunächst eine Kristallart ε mit der Struktur hexagonaler dichtester Kugelpackung auf, und dann kommt bei etwa 75 Atomproz. Silber eine Phase ε', die durch eine ganz wenig deformierte Struktur derselben Art gekennzeichnet ist. Die Gitterparameter der mit Silber gesättigten ε-Phase haben sich zu: $a_1 = 2{\cdot}925$ Å, $a_3 = 4{\cdot}774$ Å, $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}634$ und die der mit Zinn gesättigten zu: $a_1 = 2{\cdot}953$ Å, $a_3 = 4{\cdot}771$ Å, $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}616$ ergeben.

Für die Dimensionen der rhombischen Elementarzelle der ε'-Phase sind bei einem Zinngehalt von 24 Atomproz. $a_1 = 2·985$ Å, $a_2 = 5·144$ Å, $a_3 = 4·771$ Å und bei 25·5 Atomproz. Zinn $a_1 = 2·994$ Å, $a_2 = 5·154$ Å, $a_3 = 4·771$ Å gefunden worden.

Aus der Veränderung der Gitterdimensionen der Silber—Zinn-Phasen mit der Konzentration konnte die Ausdehnung ihrer Homogenitätsgebiete ermittelt werden. Es wurde gefunden, dass Silber bei 400° bis zu 11·4 Atomproz. Zinn in fester Lösung aufzunehmen vermag, wobei der Parameter des flächenzentriert kubischen Gitters von 4·077 Å auf 4·125 Å ansteigt. Das Homogenitätsintervall der ε-Phase beträgt bei 400° 13·3 bis 19·7 Atomproz. Zinn und das der ε'-Phase bei derselben Temperatur etwa 24 bis 25·5 Atomproz. Zinn. Diese Ergebnisse stimmen, wie erwähnt, mit MURPHYS Zustandsschaubild überein.

Stockholm, Institut für allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
Metallographisches Institut. Juni 1931.

Röntgenanalyse der Gold—Zinn-Legierungen.

Von

Sten Stenbeck und A. Westgren.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 31.)

Es wird über eine Röntgenanalyse von Gold—Zinn-Legierungen berichtet, die zur Entdeckung einer bisher übersehenen Phase dieses Systems geführt hat. Die Angaben von OWEN und PRESTON betreffs der Struktur von *AuSn* werden bestätigt.

Das Gold—Zinn-System ist schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. MATTHIESSEN[1]) bestimmte die elektrische Leitfähigkeit einer Reihe von Gold—Zinn-Legierungen und fand dabei zwei Minima und ein Maximum bei Zusammensetzungen, die Au_4Sn, Au_2Sn_5 bzw. $AuSn$ entsprechen. Elektrochemische Messungen von LAURIE[2]) ergaben eine Stütze für die Auffassung, dass im System eine Verbindung $AuSn$ vorhanden sei. HEYCOCK und NEVILLE[3]) stellten die Liquiduskurve fest.

Am gründlichsten wurden die Gold—Zinn-Legierungen von VOGEL[4]) untersucht. Ihm verdankt man auch das erste Zustandsschaubild derselben, das Anspruch auf Vollständigkeit machen kann. Durch thermische Analyse und mikroskopische Beobachtungen fand VOGEL, dass die folgenden intermediären Phasen im System auftreten: $AuSn$, $AuSn_2$ und $AuSn_4$. MATTHIESSENs Angabe, dass man hier auch mit dem Vorhandensein einer Verbindung Au_4Sn zu rechnen hätte, wurde nicht bestätigt.

OWEN und PRESTON[5]) haben vor kurzem die Phase $AuSn$ einer röntgenkristallographischen Untersuchung unterzogen. Die Struktur dieser Kristallart erwies sich als mit der des Nickelarsenids analog, in der die Goldatome des Elementarprismas die Gitterpunkte 0 0 0, $0\,0\,\frac{1}{2}$ und die Zinnatome $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}$ besetzen. Die Kantenlänge a_1 der Basisfläche des Prismas ergab sich zu $4{\cdot}309 \pm 0{\cdot}01$ Å und die Höhe a_3 desselben zu $5{\cdot}494 \pm 0{\cdot}01$ Å, wonach $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}275$.

[1]) A. MATTHIESSEN, Pogg. Ann. **110**, 190. 1860. Phil. Trans. **150**, 161. 1860. [2]) A. P. LAURIE, Phil. Mag. (5) **33**, 94. 1892. [3]) C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE, J. chem. Soc. London **59**, 936. 1891. [4]) R. VOGEL, Z. anorg. Ch. **46**, 60. 1905. [5]) E. A. OWEN und G. D. PRESTON, Phil. Mag. (7) **4**, 133. 1927.

Um eine Röntgenanalyse des ganzen Systems durchzuführen, haben wir eine Reihe von Gold—Zinn-Legierungen hergestellt. Es wurde zu dem Zweck Feingold in verschiedenen Proportionen mit von Kahlbaum bezogenem Zinn in evakuiertem Quarz- oder Glasröhren zusammengeschmolzen. Um die Legierungen zu homogenisieren, wurden die goldreichsten derselben bei etwa 750° und die übrigen bei einer Temperatur von etwa 50° unterhalb des Schmelzpunktes längere Zeit gehalten. Durch Feilen oder Reiben wurden sie dann zum Teil in Pulverform übergeführt und zuletzt durch kurzdauerndes Erhitzen in evakuierten Glasröhren zum Rekristallisieren gebracht.

Von den pulverförmigen Präparaten wurden Röntgenphotogramme aufgenommen, wobei drei von Phragmén[1]) konstruierte Fokusierungskameras zur Verwendung gelangten. Es wurde dabei $Fe-K$-Strahlung benutzt ($\lambda_{\alpha_1} = 1{\cdot}932$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1{\cdot}936$ Å, $\lambda_{\beta} = 1{\cdot}753$ Å).

Aus der in Fig. 1 reproduzierten Photogrammreihe ersieht man, dass vier intermediäre Phasen im System auftreten. Ausser den von Vogel gefundenen Kristallarten $AuSn$, $AuSn_2$ und $AuSn_4$ ist noch eine vierte vorhanden. Wahrscheinlich ist es diese, die sich auf Matthiessens Leitfähigkeitskurve zu erkennen gegeben hat, obwohl sie nicht als eine Verbindung Au_4Sn bezeichnet werden kann. Ihr Homogenitätsgebiet umfasst tatsächlich ein Intervall der Konzentrationsskala, das bei einem etwas niedrigeren Zinngehalt als 20 Atomproz. liegt.

Eine Übersicht über das System ergibt das schematische Zustandsschaubild der Fig. 2. Die drei von Vogel gefundenen Phasen haben offenbar sehr enge Homogenitätsgebiete; eine Verschiebung ihrer Interferenzen beim Überschreiten derselben kann nicht vermerkt werden. Es erscheint daher am zweckmässigsten, sie schlechthin mit den betreffenden chemischen Formeln zu bezeichnen. Die vierte intermediäre Kristallart hat ein verhältnismässig ausgedehntes Homogenitätsintervall und kann, wie wir im folgenden sehen werden, kaum als eine bestimmte chemische Verbindung aufgefasst werden. Ihr Gitter ist vom Typus hexagonaler dichtester Kugelpackung. Sie wird im folgenden mit β bezeichnet.

Dass die Gesamtzahl der im System auftretenden Phasen durch die Röntgenanalyse jetzt endgültig festgestellt worden ist, mag als

[1]) Vgl. A. Westgren, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Inst. Met. Div. 1931.

Hauptergebnis der Untersuchung bezeichnet werden. Die Photogrammreihe der Fig. 1 zeigt, dass die Interferenzreihen der sechs Kristallarten des Systems sich bei Änderung der Zusammensetzung sukzessiv ablösen.

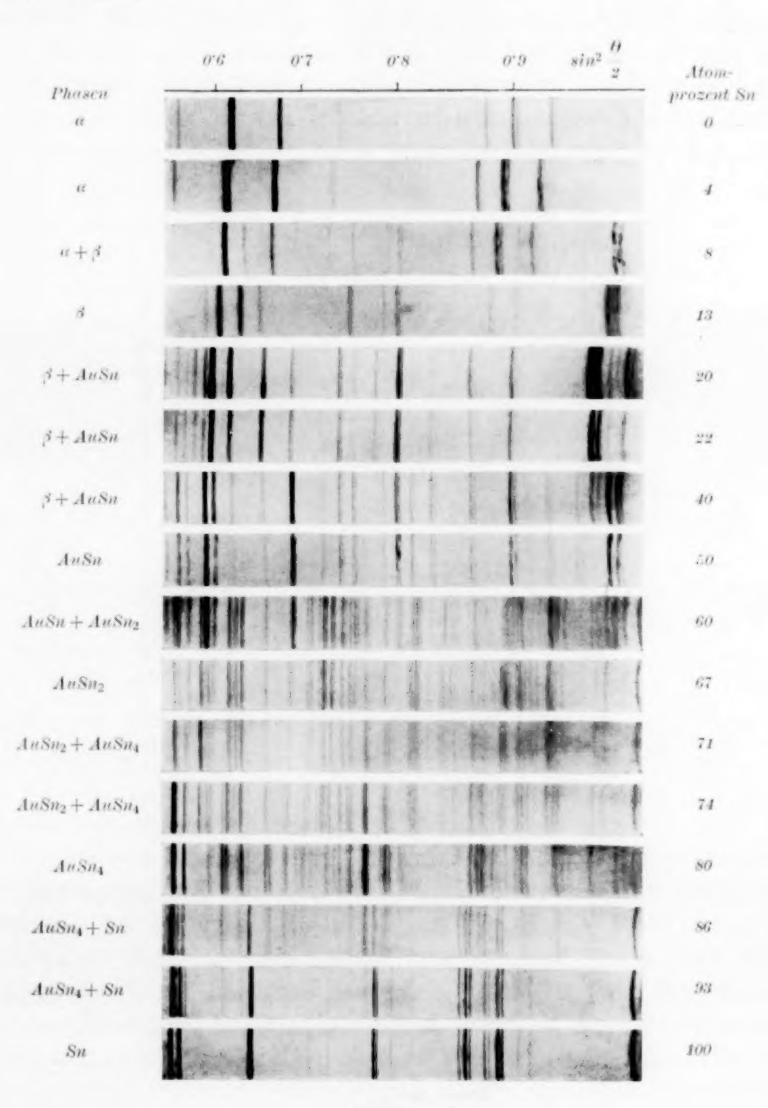


Fig. 1.

Pulverphotogramme von Gold—Zinn-Legierungen. *Fe*—*K*-Strahlung.

Die Röntgenanalyse ist in anderer Hinsicht leider nur ziemlich unvollständig gelungen. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, sind die Pulverphotogramme der Verbindungen $AuSn_2$ und $AuSn_4$ sehr linienreich, was auf verwickelte Strukturen hindeutet. Wir haben uns vergeblich bemüht, Einzelkristalle dieser Phasen herzustellen, und da es uns also nicht gelungen ist Laue- und Drehphotogramme derselben aufzunehmen, haben wir ihre quadratischen Formen nicht finden können.

Aus den Röntgendaten der übrigen Phasen, die einfach gebaut sind, hat sich folgendes ergeben.

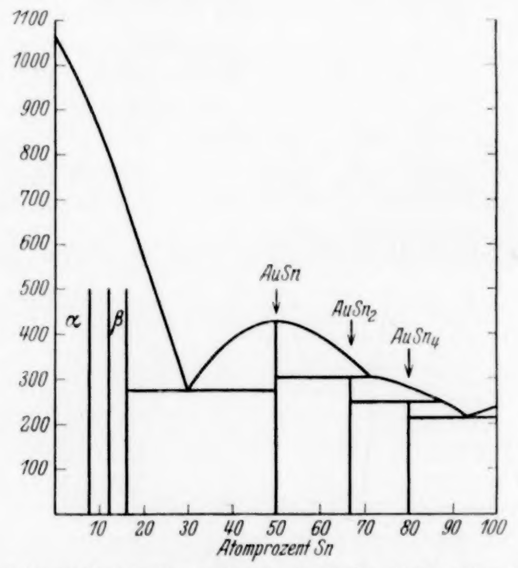


Fig. 2. Schematisches Zustandsschaubild des Gold—Zinn-Systems.

Das flächenzentriert kubische Gitter der Goldphase, die im Diagramm der Fig. 2 mit α bezeichnet ist, nimmt mit steigendem Zinngehalt an Grösse zu. Die Kantenlänge des Elementarkubus hat für reines Gold eine Länge von 4·070 Å, beträgt bei 4·1 Atomproz. Zinn 4·086 Å und wird bei der Sättigungsgrenze (Rekristallisationstemperatur 750°) 4·098 Å. Wenn die Variation des Parameters in erster Annäherung als linear betrachtet werden mag, berechnet sich die Sättigungsgrenze bei der fraglichen Rekristallisationstemperatur zu etwa 7·5 Atomproz. Zinn.

Von der β-Phase wurden zwei homogene Legierungen mit 12·7 bzw. 15·5 Atomproz. Zinn hergestellt. Ihre Photogramme stimmen in

jeder Hinsicht mit dem Interferenzbild eines Gitters hexagonaler dichtester Kugelpackung überein. Die Photogramme enthalten keine überschüssigen Linien, weshalb es wahrscheinlich ist, dass die beiden Atomarten auf die Gitterpunkte statistisch verteilt sind. Die Parameterwerte a_1, Kantenlänge der Basisfläche, und a_3, Höhe des Elementarprismas, sind zusammen mit den entsprechenden Grössen der mit Gold bzw. Zinn gesättigten Phase in Tabelle 1 eingetragen. Aus Fig. 3, wo die Werte in einem Diagramm dargestellt sind, kann man unter Voraussetzung linearer Variation der Parameter die Sättigungsgrenzen der Phase bei der Rekristallisationstemperatur 225° entnehmen. Es werden die Konzentrationswerte 12 und 16 Atomproz. Zinn gefunden.

Tabelle 1. Variation der Gitterparameter der β-Phase.

Atomprozent *Sn*	a_1 in Å	a_3 in Å	$\frac{a_3}{a_1}$
8·0	2·896	4·776	1·649
12·7	2·902	4·775	1·646
15·5	2·928	4·763	1·627
20·8	2·932	4·761	1·624

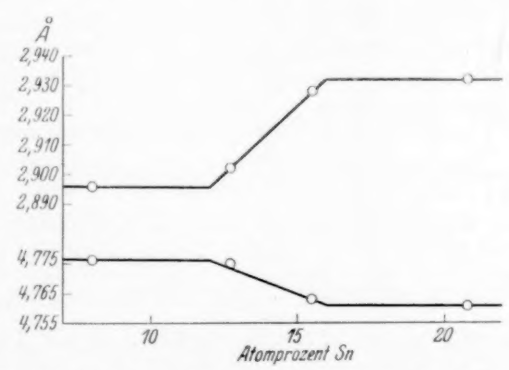


Fig. 3. Änderung der Gitterdimensionen der β-Phase.

Wie aus der letzten Spalte der Tabelle 1 ersichtlich ist, vermindert sich das Achsenverhältnis der β-Phase mit steigendem Zinngehalt von 1·649 bis hinab zu 1·624. Es ist also innerhalb eines Teils des Homogenitätsgebietes grösser und innerhalb eines anderen kleiner als der sich bei sphärischer Form der Atome ergebende Wert $2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1{\cdot}633$.

Die Grenze zwischen diesen beiden Teilgebieten dürfte nach den Kurven der Fig. 3 bei etwa 14·2 Atomproz. Zinn liegen.

Betreffs der Phase *AuSn* hat sich eine Bestätigung der Angaben von OWEN und PRESTON ergeben. Diese Kristallart hat Nickelarsenidstruktur. Für die Gitterparameter wurden die folgenden Werte gefunden: $a_1 = 4{\cdot}314$ Å, $a_3 = 5{\cdot}512$ Å, $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}278$. Eine Verschiebung der Interferenzlinien kann bei dem Überschreiten des Homogenitätsgebietes nicht beobachtet werden (Fig. 1); das Intervall, innerhalb dessen die Phase homogen ist, muss also eng sein.

Zusammenfassung.

Aus einer Röntgenanalyse des Gold—Zinn-Systems hat sich ergeben, dass in demselben ausser den von R. VOGEL gefundenen Verbindungen *AuSn*, $AuSn_2$ und $AuSn_4$ noch eine vierte intermediäre Phase vorhanden ist. In einem Konzentrationsintervall von etwa 12 bis 16 Atomproz. Zinn tritt eine Kristallart homogen auf, deren Atome in hexagonaler dichtester Kugelpackung angeordnet sind. Die beiden Atomarten scheinen auf die Gitterpunkte statistisch verteilt zu sein. Die Gitterdimensionen nehmen mit steigendem Zinngehalt innerhalb des Homogenitätsgebietes kontinuierlich zu. Wenn die Phase bei 225° mit Gold gesättigt ist, beträgt die Kantenlänge a_1 der Basisfläche im Elementarprisma 2·896 Å und die Höhe a_3 desselben 4·776 Å $\left(\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}649\right)$, bei der anderen Sättigungsgrenze ist bei derselben Temperatur $a_1 = 2{\cdot}932$ Å und $a_3 = 4{\cdot}761$ Å $\left(\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}624\right)$.

Betreffs der Verbindung *AuSn* konnte die Angabe von E. A. OWEN und G. D. PRESTON, dass die Struktur dieser Phase vom Nickelarsenidtypus ist, bestätigt werden. Die Gitterparameter ergaben sich zu $a_1 = 4{\cdot}314$ Å und $a_3 = 5{\cdot}512$ Å $\left(\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}278\right)$. Diese Phase hat ein enges Homogenitätsgebiet.

Die Pulverphotogramme von $AuSn_2$ und $AuSn_4$ haben sich als sehr linienreich erwiesen, was auf verwickelte Strukturen dieser Phasen hindeutet. Ihre quadratischen Formen konnten nicht festgestellt werden.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
Metallographisches Institut.
Juni 1931.

Die elektro-optische Kerr-Konstante flüssiger und gelöster Substanzen und die Art und Ursache der gegenseitigen Beeinflussung und Orientierung der Moleküle im flüssigen Zustand. I[1]).

Von

Günther Briegleb.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 31.)

Es werden gemäss dem DES COUDREschen Prinzip nach dem Vorbilde eines von LYON angegebenen Kompensationsverfahrens die elektro-optischen KERR-Konstanten der reinen, unverdünnten Substanzen Äthyläther, Benzol, Chloroform, Heptan, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und *m*-Xylol bestimmt. Ausserdem werden die KERR-Konstante, die Dielektrizitätskonstante, der Brechungskoeffizient und die Dichte von Lösungen von Aceton, Äthyläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol in Heptan gemessen. Die aus dem Vergleich der von LYON und in der vorliegenden Arbeit gemessenen KERR-Konstanten mit denen von LEISER gemessenen sich ergebenden Abweichungen werden diskutiert. Die für verschiedene Konzentrationen aus den Lösungen in Heptan berechneten KERR-Konstanten der gelösten Stoffe werden auf den unendlich verdünnten Zustand extrapoliert und die so erhaltene KERR-Konstante des gelösten Stoffes in unendlich verdünnten Lösungen mit der im Gaszustand gemessenen verglichen. Zugleich wurde in diesem Zusammenhang aus der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit der KERR-Konstanten gelöster Stoffe und der Änderung der Anisotropie der Polarisierbarkeit eines Moleküls beim Übergang vom Gas in den flüssigen Zustand näher auf den Mechanismus und die Ursache der gegenseitigen Beeinflussung und Orientierung der dipollosen und der Dipolmoleküle in ihren Lösungen und im flüssigen Zustand eingegangen.

I. Einleitung.

Zur Klärung der Frage nach dem polaren Aufbau organischer, homöopolarer Moleküle hat sich, wie die zahlreichen, in den letzten Jahren ausgeführten Dipolmomentbestimmungen gezeigt haben, die

[1]) Der Plan zur vorliegenden Arbeit und die ersten Vorarbeiten (Beschaffung von Mitteln usw.) geschah in Zusammenhang mit den gemeinsamen Arbeiten mit K. L. WOLF (vgl. K. L. WOLF, G. BRIEGLEB und H. A. STUART, Z. physikal. Ch. (B) 6, 202, Anm. 3. 1929).

DEBYEsche Dipoltheorie als besonders fruchtbar erwiesen[1]). Jedoch genügt die Kenntnis des Dipolmoments allein nicht, um hinreichend den Zusammenhang zwischen elektrischem Aufbau eines Moleküls und seinem chemisch-physikalischen Verhalten zum Ausdruck zu bringen. Weit mehr als auf Grund des Dipolmoments allein gibt eine Verknüpfung der Molarrefraktion (Polarisierbarkeit), der Depolarisation des Streulichtes und des elektro-optischen KERR-Effekts (Anisotropie der Polarisierbarkeit und Lage des Moments zur Richtung grösster Polarisierbarkeit) Aufschluss über die elektrische Struktur homöopolarer Moleküle[2]).

Eine quantitative Auswertung der experimentellen Daten über die Lichtzerstreuung und den elektro-optischen KERR-Effekt ist aber vorläufig nur auf Grund von Messungen an Gasen und Dämpfen möglich, da nur hier die von LANGEVIN, BORN, GANS und DEBYE[3]) aufgestellten Theorien exakte Gültigkeit haben. Bei reinen, unverdünnten Flüssigkeiten sind vorläufig vor allem wegen der Unsicherheit bezüglich des inneren Feldes und der Assoziation nur allgemeine Schlüsse mehr qualitativer Natur möglich.

Bei Messungen an Gasen und Dämpfen ist man im wesentlichen auf Stoffe angewiesen, die bei Zimmertemperatur einen für Messungen der elektro-optischen KERR-Konstanten genügenden Dampfdruck besitzen. Jedoch sind in letzter Zeit auch Messungen an Dämpfen höher siedender Stoffe (bis 102°) ausgeführt worden [STUART[4])]. Aber auch hier ist, abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten, die Zahl der für solche Messungen geeigneten Stoffe eine beschränkte. Da es aber wichtig erscheint, die aus der elektro-optischen KERR-Konstante im Zusammenhang mit anderen Erscheinungen sich ergebenden quantitativen Ergebnisse auf eine möglichst grosse Zahl von Stoffen, auch auf solche, bei denen Messungen im Dampfzustand nicht möglich sind, anzuwenden, soll im folgenden versucht werden, mit Hilfe von Messungen der elektrischen Doppelbrechung an Lösungen in dipollosen Lösungsmitteln, ähnlich wie bei Bestimmung des Dipolmoments aus

[1]) Vgl. z. B. den Artikel von H. SACK in den Ergebn. d. exakt. Naturw. 8, 307. 1929, ferner P. DEBYE, Polare Molekeln, Leipzig 1929, und den demnächst erscheinenden Artikel von K. L. WOLF und O. FUCHS in FREUDENBERG, Hand- und Hilfsbuch der Stereochemie. [2]) An zusammenfassenden Arbeiten seien genannt: K. L. WOLF, G. BRIEGLEB und H. A. STUART, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 163. 1929, ferner G. BRIEGLEB und K. L. WOLF, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **21**, Heft 3. 1931. [3]) Literatur siehe in den in Anm. 1 zitierten Arbeiten. [4]) H. A. STUART, Z. Physik **63**, 533. 1930.

Lösungen, durch Extrapolation auf den unendlich verdünnten Zustand die KERR-Konstante des gelösten Stoffes zu berechnen, die dieser haben würde, wenn er sich im Gaszustand befände. Ausserdem sollte hierbei durch Vergleich der aus Lösungen berechneten KERR-Konstante mit der im Gaszustand gemessenen die Frage entschieden werden, inwieweit das Molekül in sehr verdünnten Lösungen als selbständiges, von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen unabhängiges Individuum behandelt werden darf, und wieweit dies von der Natur der nichtpolaren Lösungsmittel abhängt. Ferner schien zu hoffen, aus einer eventuellen Konzentrationsabhängigkeit der KERR-Konstanten dipolloser Moleküle in dipollosen Lösungsmitteln der Frage einer eventuellen Assoziation (Schwarmbildung) nichtpolarer Moleküle näherzukommen. Über den Mechanismus der Assoziation von Dipolmolekülen lassen sich auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation Aussagen machen[1]).

II. Messungen der elektro-optischen Kerr-Konstanten.

1. Grundlagen und Prinzip der Messmethode.

Die Messungen der elektro-optischen KERR-Konstanten wurden gemäss dem DES COUDRESschen[2]) Prinzip nach dem Vorbilde eines von LYON[3]) angegebenen Verfahrens ausgeführt. Hierbei wird der in einer als Messzelle dienenden KERR-Zelle erzeugte Gangunterschied des senkrecht und parallel zum Feld schwingenden Lichtes durch einen zweiten mit CS_2 als Vergleichssubstanz gefüllten, zum ersten drehbar angeordneten Kompensationskondensator durch geeignete Drehung kompensiert, wobei an beiden Kondensatoren die gleiche Spannung liegt. Dieses Verfahren wurde der von SCHMIDT[2]), LEISER[2]) und anderen angewandten Kompensationsmethode, bei der eine Kompensation der Phasendifferenz des durch den Messkondensator gegangenen Lichtes durch Plattenabstandänderung im Kompensationskondensator erreicht wird, vorgezogen, da man an der prinzipiellen Anwendbarkeit und Eindeutigkeit dieser Methode Bedenken haben kann (vgl. S. 106ff.). Ausserdem sind beim LYONschen Verfahren[3]) die apparativen konstruktiven Schwierigkeiten wesentlich geringer.

[1]) Über den Zusammenhang zwischen Assoziation von gelösten Dipolmolekülen und Änderung der Molarpolarisation vgl. P. DEBYE (Polare Molekeln, Leipzig 1929). [2]) DES COUDRES, Verh. Ges. Naturw. u. Ärzte, 65. Versammlung, 2. Teil, S. 67. 1893. Vgl. ausserdem W. SCHMIDT, Ann. Physik (4) **7**, 142. 1902. K. LEISER, Abh. Bunsen-Ges., Nr. 4. 1910. [3]) LYON, Ann. Physik (4) **46**, 762. 1915.

Was die Deutung des Kompensationsvorgangs anbetrifft, so schreibt LYON[1]) dazu folgendes: „Die elektrische Doppelbrechung nimmt bei gleichbleibendem Felde von einem maximalen Wert, wenn die Polarisationsebene des Lichtes mit den Kraftlinien des Feldes einen Winkel von 45° bildet, bis zum Wert Null ab, wenn die Kraftlinien der Polarisationsebene parallel werden ...“ „Muss nun der Drehkondensator um einen Winkel α gedreht werden, wobei α den Winkel zwischen der Polarisations- und der Plattenebene bedeutet, um den entgegengesetzten Gangunterschied des ersten Kompensators zu kompensieren, so ist dieser gleich dem maximalen Gangunterschied des Drehkondensators mal einer Funktion des Winkels α, wobei $f(\alpha)$ je nach der Stellung des Kompensators zwischen den Werten 1 und 0 liegt.“

Ist der von der ersten und zweiten Zelle herrührende relative Gangunterschied des senkrecht und parallel zur Feldrichtung schwingenden Lichtes

$$\delta_m = \frac{B_m l_m V^2}{d_m^2} \quad \text{und} \quad \delta_D = \frac{B_D \cdot l_D \cdot V^2}{d_D^2},$$

so ist im Falle der Kompensation nach LYON

$$\frac{B_m \cdot l_m V^2}{d_m^2} = \frac{B_D \cdot l_D V^2}{d_D^2} f(\alpha), \tag{1}$$

d_m und d_D, l_m und l_D sind die Plattenabstände und Schichtlängen in der Mess- und Kompensatorzelle. B_m und B_D sind die KERR-Konstanten der unbekannten und Vergleichssubstanz. V ist die Spannung. δ ist gegeben durch:

$$\delta = \frac{2\pi l}{\lambda_v}(n_p - n_s) = B\, 2\pi l E^2, \tag{2}$$

n_p und n_s sind die Brechungskoeffizienten des parallel und senkrecht zum Felde schwingenden Lichtes. λ_v ist die Wellenlänge im Vakuum und $E = \frac{V}{d}$ die äussere Feldstärke. Aus (1) lässt sich B_m berechnen. Der Wert $f(\alpha)$ wurde von LYON experimentell mittels eines besonderen Eichverfahrens bestimmt, indem er in Kondensator M und D die gleiche Substanz füllte und die für verschiedene Einstellungen α des Drehkondensators D die im Kondensator M erzeugte Phasendifferenz

[1]) LYON, loc. cit., S. 768.

durch ein bestimmtes Spannungsverhältnis $\frac{V_D}{V_m}$ am Kondensator M und D kompensierte. Es ist dann:

$$f(\alpha) = \frac{l_m d_D^2 V_m^2}{l_D d_m^2 V_D^2}. \tag{3}$$

Die von LYON gegebene Deutung des Kompensationsvorgangs unter der Annahme, dass die Doppelbrechung im elektrischen Felde von dem Winkel α der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes mit den Kraftlinien des Feldes abhängt, muss als irrtümlich bezeichnet werden. Bei einer richtigen Deutung der vorliegenden Verhältnisse erübrigt sich, wie wir im folgenden sehen werden, die experimentelle Bestimmung eines Zellenfaktors. Die Berechnung von $f(\alpha)$ ergibt sich auf Grund folgender Überlegung (vgl. hierzu Fig. 1).

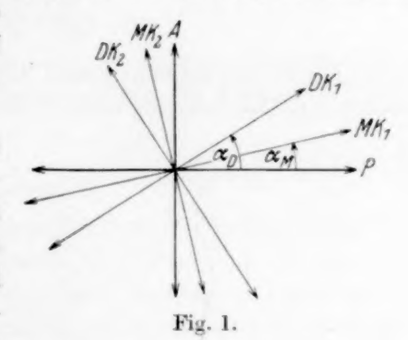


Fig. 1.

In Fig. 1 sind P und A die Schwingungsrichtungen im Polarisator und Analysator. MK_1 und MK_2 bzw. DK_1 und DK_2 sind die Schwingungsrichtungen des parallel und senkrecht zum Felde schwingenden Lichtes in der Messzelle und im Drehkondensator. α_D und α_m sind die Winkel zwischen den Feldrichtungen in den Kondensatoren D und M und der Schwingungsrichtung im Polarisator. Der Lichtvektor

$$S_P = S_0 \cos(\nu t - \varrho)$$

des im Polarisator linear polarisierten Lichtes wird im Messkondensator MK elliptisch polarisiert mit den Lichtvektorkomponenten

$$S_{MK_1} = S_0 \cos\alpha_m \cos(\nu t - \varrho),$$
$$S_{MK_2} = -S_0 \sin\alpha_m \cos(\nu t - \varrho - \delta_m).$$

Die Komponenten des aus dem Drehkondensator D austretenden elliptisch polarisierten Lichtes sind:

$$S_{DK_1} = S_0 \cos\alpha_m \cos(\alpha_D - \alpha_m)\cdot\cos(\nu t - \varrho) - S_0 \sin\alpha_m \sin(\alpha_D - \alpha_m)\cos(\nu t - \varrho),$$
$$S_{DK_2} = -S_0 \cos\alpha_m \sin(\alpha_D - \alpha_m)\cos(\nu t - \varrho - \delta_D)$$
$$- S_0 \sin\alpha_m \cos(\alpha_D - \alpha_m)\cos(\nu t - \varrho - \delta_m - \delta_D).$$

Der aus dem Analysator austretende Lichtvektor ist:

$$S_A = S_{DK_1} \sin\alpha_D + S_{DK_2} \cos\alpha_D.$$

Seine Intensität ist:

$$J = \frac{1}{T}\int_0^T S_A^2\,dt$$

(T = Schwingungsdauer). Die Integration ergibt nach FRESNEL[1]):

$$J = \frac{a^2}{2}\left[\left(\sin 2\alpha_m \sin\frac{\delta_m}{2}\right)^2 + \left(\sin 2\alpha_D \sin\frac{\delta_D}{2}\right)^2 + 2\sin 2\alpha_m \sin\alpha_D \sin\frac{\delta_m}{2}\sin\frac{\delta_D}{2}\left(\cos\frac{\delta_m}{2}\cos\frac{\delta_D}{2} - \sin\frac{\delta_m}{2}\sin\frac{\delta_D}{2}\cos 2(\alpha_D - \alpha_m)\right)\right]$$

woraus folgt, dass die Intensität des aus dem Analysator und Polarisator austretenden Lichtes Null ist, wenn

$$\sin 2\alpha_m \sin\frac{\delta_m}{2} = \sin 2\alpha_D \sin\frac{\delta_D}{2} \tag{4}$$

ist. Unter Berücksichtigung, dass die Feldrichtung im Messkondensator und die Schwingungsrichtung im Analysator miteinander einen

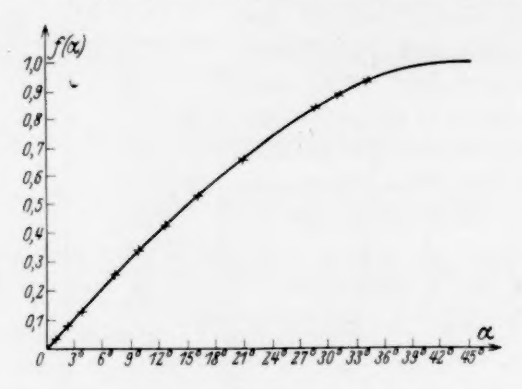


Fig. 2.

Winkel von 45° bilden, und dass die in den beiden Kondensatoren erzeugten Phasendifferenzen sehr klein sind[2]), können wir für Gleichung (4) schreiben:

$$\delta_m = \delta_D \sin 2\alpha_D$$

oder nach Gleichung (2)

$$\frac{l_m}{d_m^2}\cdot B_m = \sin 2\alpha_D \frac{l_2 B_D}{d_D^2}, \tag{5}$$

[1]) FRESNEL, Ann. Chim. et Physique (2) **17**, 172, 1821. Oeuvr. compl. **1**, 620. 1866. Ferner vgl. auch SZIVESSY, Handb. d. Physik **19**, 924. 1928. [2]) Dies kann stets erreicht werden, indem man nicht zu hohe Spannungen zum Messen verwendet.

woraus B_m berechenbar. Ferner folgt für den LYONschen Zellenfaktor nach Gleichung (5) und (3)

$$f(\alpha) = \frac{d_D^2 l_m V_m^2}{d_m^2 l_D V_D^2} = \sin 2\alpha_D. \qquad (6)$$

In der Tat lassen sich die von LYON gemessenen $f(\alpha)$ durch die Funktion $\sin 2\alpha$ innerhalb der von LYON angegebenen Fehlergrenze darstellen, wie Fig. 2 zeigt. Ausserdem haben wir Kontrollmessungen angestellt derart, dass Messzelle und Kompensatorzelle mit gleicher Substanz gefüllt wurden und der gemessene Winkel mit dem nach Gleichung (6) berechneten verglichen wurde. Es ergab sich unabhängig von der Natur der Substanz stets gute Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung.

Dadurch, dass auf die beschriebene Weise eine Zellenfaktorbestimmung sich erübrigt, erfährt die LYONsche Methode eine sehr weitgehende Vereinfachung.

2. Versuchsanordnung.

Das Bild einer als Lichtquelle dienenden Quecksilberbogenlampe Q wird mittels der Linse L_1 durch das Filter[1]) Fi hindurch auf den Kreuzspalt S_1 (Durchmesser etwa $^2/_{10}$ bis $^3/_{10}$ mm) verkleinert abgebildet. Vom Kreuzspalt S_1 entwirft die Linse L_2 ein schwach vergrössertes Bild in die Ebene des Halbschattensystems HS und kann mit dem

Fig. 3.

Fernrohr Fe beobachtet werden. In dem Strahlengang befinden sich das als Polarisator dienende Nicol N_P und eine Blende S_2. N_A ist der Analysator. Die Messzelle und die Kompensatorzelle MK und DK sind symmetrisch zum Strahlengang so justiert, dass das Lichtstrahlenbündel die Kondensatorplatten nicht berührt. Als Halbschattensystem wurde eine nach dem von LEISER[2]) angegebenen Prinzip konstruierte Vorrichtung benutzt.

---

[1]) Als Filter sind die von Zeiss hergestellten für die grüne und gelbe Quecksilberlinie verwandt worden. [2]) LEISER, loc. cit.

Der Bau der zur Messung verwandten KERR-Zelle geht aus Fig. 4 hervor. In dem genau planparallel geschliffenen Glasrohr R_1 werden vergoldete oder vernickelte, genau aufeinander eingeschliffene Kondensatorplatten L durch Quarzplättchen D[1]) voneinander getrennt und

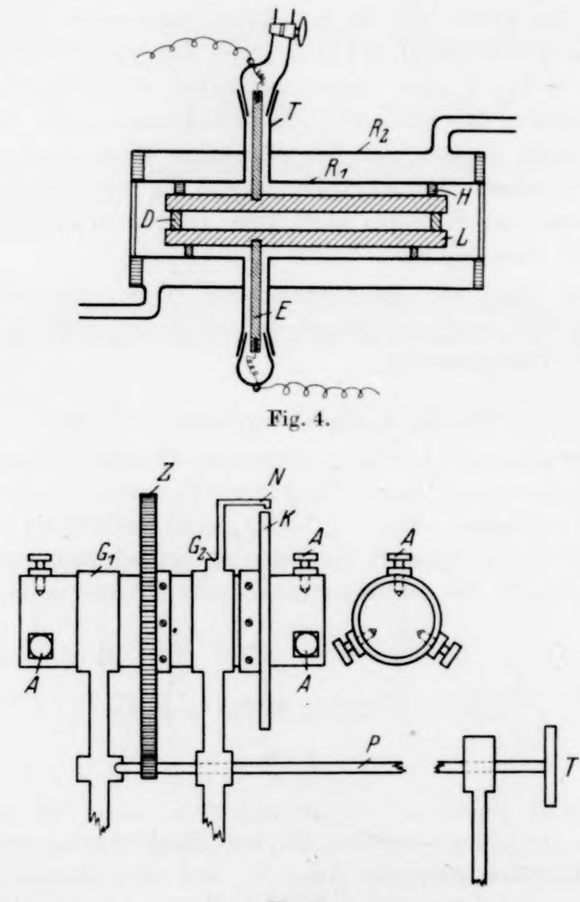


Fig. 4.

Fig. 5.

durch Rundfedern H in ihrer Lage fixiert. Die Ansätze T dienen zum Einfüllen der Flüssigkeit und zugleich zur Einführung der Elek-

[1]) Bei Verwendung von Glas, vor allen Dingen von Glasstreifen, macht sich oft eine erhebliche Leitfähigkeit an der Glasoberfläche bemerkbar, die zu abweichenden Resultaten führt.

troden. Durch den Aussenmantel R_2 wird aus einem Thermostaten genau temperiertes Öl[1]) hindurchgepumpt.

Die eine zur Kompensation dienende Kerr-Zelle *DK* wurde in einer Drehtrommel der in Fig. 5 gezeichneten Form mittels der Schrauben *A* justiert. Die Verbindung der Schrauben mit der Kerr-Zelle geschah durch Hartgummiklötzchen. Der Drehkondensator konnte mittels der Zahnradübertragung *Z* durch Drehen der Spindel *T* in den Ringen G_1 und G_2 gedreht werden[2]). Die Drehung wurde am Teilkreis *K* mit Nonius *N* abgelesen. Die ganze Anordnung war auf einer Zeissschen optischen Bank auf Reitern montiert.

Die zur Untersuchung verwandten Substanzen waren mit Ausnahme von *m*-Kresol Kahlbaumsche Präparate reinst pro analysi, und wurden noch alle nach den üblichen Methoden gereinigt.

3. Messergebnisse.

Die an den flüssigen, unverdünnten Substanzen gemessenen Kerr-Konstanten *B* sind zusammen mit denen von Lyon und Becker[3]) nach der Drehkompensationsmethode (Methode 2) und von Leiser[4]) nach der Plattendistanzkompensationsmethode (Methode 1) gemessenen Daten in Tabelle 1 zusammengestellt. Alle Werte beziehen sich auf $t = 20°$, indem, soweit Messungen bei anderen Temperaturen vorlagen, mit einem Temperaturfaktor von etwa 0·5 %[5]) auf 20° umgerechnet wurde. Da Leiser nur bei $\lambda = 636$ gemessen hat, wurden die Werte für $\lambda = 546$, aus denen für $\lambda = 636$ unter Zugrundelegung der von Lyon, Becker und Szivessy-Dirkesmann[6]) gemessenen Dispersion der Kerr-Konstanten berechnet. Bei Heptan und Benzol, bei denen keine Dispersionsmessungen vorliegen, wurde angenommen, dass diese ähnliche Dispersion zeigen wie Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylbenzol usw., was aus der sehr ähnlichen Wellenlängenabhängigkeit der genannten Stoffe unter sich hervorzugehen scheint. Die Umrechnung der Relativwerte auf die Absolutwerte geschah mit Hilfe der von Lyon für verschiedene Wellenlängen gemessenen Kerr-Konstanten des Schwefelkohlenstoffs.

---

[1]) Bei Verwendung von Wasser als Heizflüssigkeit besteht die Gefahr, dass eine Entladung durch die Glaswand in das Wasser stattfindet, die die Zelle zerstört. [2]) Die zur Führung der Ringe G_1 und G_2 dienenden Führungsringe sind der Einfachheit halber in Fig. 5 nicht gezeichnet worden. [3]) Lyon, loc. cit. G. Becker, Ann. Physik (4) **76**, 849. 1925. [4]) Leiser, loc. cit. [5]) Leiser, loc. cit., S. 32. A. Kürten, Physikal. Z. **32**, 252. 1931. [6]) Szivessy-Dierkesmann, Ann. Physik (5) **3**, 507. 1929.

Tabelle 1.

Substanz	$B_{\lambda=546} \cdot 10^7$			$B_{\lambda=636} \cdot 10^7$	
	Leiser	Lyon-Becker	Briegleb	Leiser	Lyon-Becker
Äthyläther	0·670	0·660	0·658	0·577	0·567
Äthylbenzol	0·890	0·815	—	0·758	0·675
Benzol[1]	0·452	—	0·408[1]	0·352	—
a-Brombenzol	11·91	11·58	—	9·83	9·50
Chloroform	3·23	3·13	3·08	2·94	2·80
Heptan	0·124	—	0·0649	0·0963	—
Hexan	0.0656	—	0·0514	0·0512	—
Schwefelkohlenstoff	—	3·55	—	—	2·96
Tetrachlorkohlenstoff	0·0884	—	0.0714	0·0689	—
Toluol	0·838	0·810	0·835	0·712	0·685
m-Xylol	0·844	0·933	0·809	0·711	0·796

Ein Vergleich der von Leiser nach Methode 1 mit denen von Lyon-Becker und uns nach Methode 2 gemessenen Kerr-Konstanten ergibt eine einigermassen befriedigende Übereinstimmung für Äthyläther, Chloroform und Toluol. Bei den anderen Substanzen dagegen zeigt sich, dass die von Leiser gemessenen Werte grösser sind als die von Lyon-Becker und uns nach der Methode 2 gemessenen; und zwar tritt dieser Unterschied besonders augenscheinlich bei Substanzen mit kleinen Kerr-Konstanten hervor (Abweichungen zwischen 10 und 20 %).

Zur Erklärung dieses Befundes könnte man einmal die Tatsache heranziehen, dass Leiser, wie er ausdrücklich hervorhebt, seine Substanzen keiner besonderen Reinigung unterzogen hat. Es ist aber zu beachten, dass Verunreinigungen, so weit sie nicht solcher Art sind, dass sie eine stärkere Leitfähigkeit hervorrufen[2]), nur relativ wenig ausmachen, da sich in Mischungen die Kerr-Konstante annähernd additiv verhält und man somit zur Erklärung obiger Abweichungen mit erheblichen Verunreinigungen zu rechnen hätte[3]). Hingegen ist es viel wahrscheinlicher, an eventuelle methodische Unzulänglichkeiten der Methode 1 zu denken. Wie Dillon[4]) ausführlich am Beispiel des

[1]) Dillon findet mit einer ganz anderen Messmethode, als wie die von Leiser und Lyon verwendete, denselben Wert wie wir: 0·417 (G. J. Dillon, Z. Physik **61**, 386. 1930, vgl. auch die Ausführungen S. 99ff.). [2]) Dies würde durch Schlierenbildung sich deutlich kundtun. [3]) Über die Natur der möglichen Verunreinigungen lassen sich bei den einzelnen Substanzen natürlich Aussagen machen. [4]) Dillon, loc. cit.

Nitrobenzols gezeigt hat und wie auch von anderer Seite des öfteren betont worden ist, ist das Feld zwischen den Kondensatorplatten der KERR-Zelle keineswegs homogen, sondern im Falle von Wechselstrom ist das Feld in der Nähe der Elektroden stärker als in der Mitte; bei Gleichstrom kann das Feld an der Kathode bis doppelt so stark sein wie an der Anode.

Der Spannungsabfall wird vom Plattenabstand abhängen, und zwar wird die effektive Feldstärke in dem vom Lichtstrahl durchsetzten mittleren Teil des Raumes zwischen den Kondensatorplatten sich ändern je nach dem Plattenabstand. Durchsetzt also der Lichtstrahl die Mitte der Plattendistanzen der Messzelle und der Kompensatorzelle, so kann die auf das vom Lichtstrahl getroffene Molekül wirkende effektive Feldstärke in der Messzelle und in der Kompensatorzelle sehr verschieden sein, je nachdem die Plattendistanzen der beiden Zellen sehr voneinander abweichen. Dies ist besonders bei kleinen KERR-Konstanten der Fall. Bei sehr kleinem Plattenabstand kann ausserdem die erhöhte Leitfähigkeit und der mangelhafte Wärmeaustausch Fehler verursachen. Diese Fehlermöglichkeiten fallen bei der von uns verwandten LYONschen Methode und bei der von DILLON beschriebenen Relativmethode fort, da mit einem konstanten Plattenabstand in Kondensator DK und MK gearbeitet wird. Bezeichnenderweise findet DILLON, wie bereits erwähnt, für Benzol den gleichen Wert wie wir und um $\sim 10\%$ kleineren als LEISER.

Unseres Erachtens ist es, um den möglichen Einfluss der ungleichen Feldverteilung in Messzelle und Kompensatorzelle auszuschalten, notwendig, darauf zu achten, dass die Plattenabstände der beiden Zellen nicht stark voneinander abweichen und möglichst so gewählt sind, dass das einfallende Lichtstrahlenbündel den Zellenquerschnitt in beiden Zellen gleichmässig ausfüllt. Man bekommt dann in der Messzelle sowohl als in der Kompensatorzelle einen über den Lichtstrahlenquerschnitt gleichmässig verteilten mittleren Effekt.

In Tabelle 2 sind die an den Lösungen für verschiedene Konzentrationen gemessenen KERR-Konstanten K [vgl. weiter unten Gleichung (2′)] zusammen mit den gemessenen Dielektrizitätskonstanten ε, den Brechungskoeffizienten n und den Dichten d zusammengestellt. Über die Bedeutung von KM, R und P vergleiche weiter unten. Der Index 12 bezieht sich auf Lösung, 1 auf die gelöste Substanz und 2 auf das Lösungsmittel. c_1 ist die Konzentration des gelösten Stoffes in

Tabelle 2.

c_1	d_{12}	n_{12}	ε_{12}	$K_{12} \cdot 10^{12}$	$KM_1 \cdot 10^{12}$	R_1	P_1
			Aceton in Heptan.				
0·03906	0·7159	1·4006	2·167	0·7196	11·30	16·64	154·4
0·07759	0·7166	1·3994	2·402	1·237	10·52	16·34	152·7
0·1172	0·7177	1·3979	2·558	1·937	10·51	16·47	148·2
0·1606	0·7187	1·3967	2·942	2·816	10·18	16·56	141·0
0·1941	0·7196	1·3955	3·191	3·695	10·11	16·49	137·4
Aceton . . .	0·7904	1·3601	21·40	—	—	16·22	64·0
			Äthyläther in Heptan.				
0·08474	0·7149	1·3995	2·055	0·145	— 1·29	22·8	55·7
0·1254	0·7148	1·3979	2·105	0·0845	— 1·30	22·6	55·7
0·1887	0·7147	1·3956	2·193	— 0·0147	— 1·29	22·6	55·4
0·2365	0·7147	1·3933	2·238	— 0·0937	— 1·29	22·7	55·3
0·2515	0·7146	1·3927	2·293	— 0·1199	— 1·27	22·6	55·3
0·4558	0·7144	1·3835	2·636	— 0·518	— 1·155	22·5	55·25
Äthyläther .	0·7139	1·3552	4·355	— 2·653	0·851	22·55	54·78
			Chloroform in Heptan.				
0·09149	0·7510	1·4041	2·055	— 0·0842	— 3·77	24·5	49·8
0·1628	0·7802	1·4056	2·140	— 0·429	— 3·99	24·3	49·9
0·2395	0·8190	1·4077	2·253	— 0·798	— 3·84	23·4	49·8
0·3927	0·8850	1·4103	2·450	— 1·319	— 3·04	23·9	48·7
0·4052	0·8992	1·4123	2·480	— 1·674	— 3·51	23·3	48·5
0·4721	0·9428	1·4145	2·606	— 2·110	— 3·37	23·2	47·7
Chloroform .	1·488	1·4463	5·18	—11·53	— 2·24	21·4	46·8
			Schwefelkohlenstoff in Heptan.				
0·1014	0·7360	1·4120	1·973	0·709	4·84	22·0	—
0·1523	0·7500	1·4161	1·990	0·957	4·76	21·8	—
0·2097	0·7695	1·4230	2·010	1·293	4·86	21·5	—
0·3375	0·8002	1·4360	2·041	1·866	4·31	22·0	—
0·3690	0·8070	1·4375	2·050	2·078	4·37	21·9	—
0·4995	0·8701	1·4637	2·128	3·178	4·41	21·3	—
Schwefelkohlenstoff	1·2632	1·6380	2·63	1·185	4·11	21·8	—
			Benzol in Heptan.				
0·1498	0·7292	1·4112	1·980	0·405	1·25	26·2	—
0·2682	0·7432	1·4192	2·007	0·533	1·19	26·4	—
0·4712	0·7692	1·4345	2·055	0·770	1·14	26·3	—
0·6032	0·7910	1·4488	2·103	0·938	1·08	26·3	—
0·7251	0·8110	1·4645	2·155	1·110	1·04	26·6	—
0·8649	0·8421	1·4815	2·205	1·270	0·95	26·4	—
Benzol. . . .	0·8781	1·5054	1·280	1·481	0·895	26·4	—

Molenbrüchen $c_1 = \frac{a}{a+b}$, wenn a und b die Anzahl Mol gelöster Substanz und Lösungsmittel in der Mischung sind. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ε wurde nach dem PREUNER-PUNGschen Schwebungsverfahren, wie es von K. L. WOLF[1]) angewandt und beschrieben worden ist, ausgeführt. Die Brechungskoeffizienten wurden mit dem grossen PULFRICHschen Refraktometer gemessen. Alle Messdaten beziehen sich auf 20°, n und K auf die Wellenlänge $\lambda = 546$.

III. Über die Kerr-Konstante gelöster Stoffe.

1. Berechnung der Kerr-Konstante gelöster Stoffe. Die „molare Kerr-Konstante".

Zur Berechnung der KERR-Konstanten gelöster Stoffe geht man am besten von der auf Grund der Orientierungstheorie von LANGEVIN und BORN aufgestellten Formel in der Formulierung von DEBYE[2]) aus. Es ist

$$\frac{n_p - n_s}{n} = B\frac{\lambda_v}{n}E^2 = KE^2. \tag{2'}$$

Nach der Orientierungstheorie ist[3]):

$$K = \frac{(n^2+2)^2}{n^2}(\varepsilon+2)^2 \cdot N\frac{\pi}{27}(\Theta_1 + \Theta_2), \tag{7}$$

N ist die Zahl Molekeln pro Kubikzentimeter, Θ_1 und Θ_2 sind molekulare Konstanten:

$$\Theta_1 = \frac{1}{45KT}[(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)],$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45K^2T^2}[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)].$$

Die a_i sind die Tensorkomponenten des die Beweglichkeit der Ladung im elektrostatischen Feld charakterisierenden Deformationsellipsoids bezogen auf ein molekülfestes Koordinatensystem. Die b_i sind die entsprechenden Grössen für den Fall des Wechselfeldes und die μ_i die Komponenten des permanenten Moments ebenfalls bezogen auf das molekülfeste Koordinatensystem.

---

[1]) K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1928. [2]) Vgl. P. DEBYE, Handb. d. Radiologie **6**, 597. 1925, ferner die auf S. 98, Anm. 2 zitierten Arbeiten. [3]) Bezüglich der Unsicherheit des bei Flüssigkeiten das innere Feld charakterisierenden Faktors $\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$ vgl. Anm. 2, S. 110.

Für Gleichung (7) können wir schreiben:

$$K\left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2 \frac{1}{(\varepsilon+2)^2}\frac{M}{d} = N_L \frac{\pi}{27}(\Theta_1+\Theta_2) = MK. \quad (8)$$

Die Grösse MK bezeichnen wir als „molare KERR-Konstante". Die molare KERR-Konstante hängt nur von den für den polaren Aufbau der Moleküle charakteristischen molekularen Konstanten a_i, b_i und μ_i ab, und ist bei konstanter Temperatur unabhängig von der Dichte. In MK ist der Einfluss des Brechungskoeffizienten und der Dielektrizitätskonstanten eliminiert und es macht sich nur noch — bei konstanter Temperatur — der Einfluss der Anisotropie der Polarisierbarkeit (Θ_1) und bei Dipolmolekülen ausserdem die Lage des Moments zur Achse der grössten Polarisierbarkeit (O_2) geltend. Es empfiehlt sich daher, bei Betrachtungen über den Verlauf der elektro-optischen KERR-Konstanten bei flüssigen Substanzen [in homologen Reihen usw.[1])] nicht wie bisher üblich K, sondern MK einer Diskussion zu unterziehen. Hierbei ist zu beachten, dass an Flüssigkeiten nach wie vor solche Betrachtungen wegen der Unsicherheit bezüglich des inneren Feldes[2]) und der Assoziation[3]), die, wie wir sehen werden, auch bei dipollosen Molekülen sich geltend macht, mehr qualitativer Natur sind.

Aber nicht nur bei einer Diskussion über den Verlauf der molekularen KERR-Konstanten in homologen Reihen usw. bei flüssigen Substanzen gibt die molare KERR-Konstante einen viel eindeutigeren Aufschluss als die KERR-Konstante K, sondern es ist die molekulare KERR-Konstante auch bei der Berechnung der KERR-Konstanten gelöster Stoffe von Wichtigkeit insofern, als sie so wie die Molarrefraktion und Molarpolarisation sich in Lösungen additiv verhalten muss, falls keine gegenseitige Beeinflussung der Moleküle stattfindet, wodurch eine Änderung der Grössen b_i, a_i und μ_i des Einzelmoleküls bewirkt wird (vgl. die Ausführungen S. 113ff.). Umgekehrt kann aus einer eventuellen Konzentrationsabhängigkeit der molaren KERR-Konstanten in Lösungen auf Assoziation geschlossen werden.

---

[1]) Vgl. die Zitate S. 98, Anm. 2. [2]) Die Unsicherheit bezüglich des inneren Feldes bedeutet eine Unsicherheit des Faktors $\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$ in Gleichung (7). Der Faktor fällt bei einer schwankungstheoretischen Ableitung fort (R. GANS, Z. Physik **17**, 353. 1923. M. DIDLANKIS, Ann. Physik **5**, 205. 1930. **6**, 104. 1930. Ferner K. L. WOLF, G. BRIEGLEB und H. A. STUART, loc. cit., S. 189, Anm. 1). [3]) Bezüglich des Einflusses der Assoziation vgl. die Ausführungen S. 113ff.

Für Lösungen gilt:

$$K_{12}\left(\frac{n_{12}}{n_{12}^2+2}\right)^2 \frac{1}{(\varepsilon_{12}+2)^2}\frac{M_{12}}{d_{12}} = K_1\left(\frac{n_1}{n_1^2+2}\right)^2\frac{1}{(\varepsilon_1+2)^2}\frac{M_1}{d_1}c_1 + K_2\left(\frac{n_2}{n_2+2}\right)^2\frac{1}{(\varepsilon_2+2)^2}\frac{M_2}{d_2}\cdot c_2. \qquad (9)$$

(Über die Bedeutung der Indices und von c, n usw. vergleiche oben.) Indem man den Ausdruck

$$MK_1 = K_1\left(\frac{n_1}{n_1^2+2}\right)^2\frac{1}{(\varepsilon_1+2)^2}\frac{M_1}{d_1}$$

für verschiedene Konzentrationen berechnet und auf den unendlich verdünnten Zustand extrapoliert, erhält man $(MK_1)_\infty$; aus $(MK_1)_\infty$ ist K_1 berechenbar. Setzt man $\frac{M}{d} = 24{\cdot}0 \cdot 10^3$ bei $t = 20°$ und $n^2 = 1$ bzw. $n^2 + 2 = \varepsilon + 2 = 3$, so ist

$$K_1 = 3{\cdot}36\,(MK_1)_\infty \cdot 10^{-3}.$$

Der so berechnete Wert K_1 sollte mit der im Gaszustand bei 20° gemessenen KERR-Konstante übereinstimmen, soweit man das gelöste Molekül in unendlich verdünnten Lösungen als selbständiges Individuum betrachten kann, unabhängig von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen. Bevor wir aber die aus Lösungen berechneten und im Gaszustand gemessenen KERR-Konstanten miteinander vergleichen, wollen wir die für verschiedene Konzentrationen gemessenen molaren KERR-Konstanten näher diskutieren.

2. Die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Kerr-Konstanten in Heptanlösungen. Vergleich der durch Extrapolation aus unendlich verdünnten Lösungen berechneten Kerr-Konstanten mit der im Gaszustand gemessenen.

Betrachten wir zunächst die in Tabelle 2 aufgeführten Dipolmoleküle Aceton, Äthyläther und Chloroform, so sollte man auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation P_1 und der Molarrefraktion R_1, die auf Molekularassoziation schliessen lässt, eine Konzentrationsabhängigkeit der molaren KERR-Konstanten erwarten. Eine solche ist in der Tat, wie die MK_1-Werte der Tabelle 2 und die $\frac{(MK)_{\text{unverdünnt}}}{(MK)_\infty}$ [$(MK)_{\text{unverdünnt}}$ bedeutet die molare K-Konstante der reinen, unverdünnten Substanz] zeigen, der Fall. Die beobachtete Abnahme der molaren KERR-Konstanten mit der Konzentration ist

aus folgendem ebenfalls verständlich. Gehen wir von voneinander unabhängigen Molekülen aus, so gilt für diese:

$$K = 3\pi N (\Theta_1 + \Theta_2)\,{}^{1)},$$

wobei man $3\pi N\Theta_1$ als das Anisotropieglied bezeichnet und $3\pi N\Theta_2$ als das Dipolglied (über die Bedeutung von Θ_1 und Θ_2 vgl. S. 109). Wie die Rechnungen an Aceton, Äther und Chloroform[2]) zeigen, überwiegt bei diesen — wie überhaupt bei den meisten Dipolmolekülen — das Dipolglied und ist für die Grösse und Veränderung der KERR-Konstanten vor allem massgebend. Da nun Aceton, Äther und Chloroform in dipollosen Lösungsmitteln, wie die Abnahme der Molarpolarisation[3]) (Tabelle 2) zeigt, mit wachsender Konzentration sich unter Verminderung des Gesamtmoments zusammenlagern, so muss somit eine Abnahme der molaren KERR-Konstanten mit zunehmender Konzentration resultieren.

Es ist jedoch zu erwarten, dass auch eine Zusammenlagerung der Moleküle derart erfolgen kann, dass das Anisotropieglied des Doppelmoleküls sehr gross ist im Vergleich zum einfachen Molekül, so dass die Zunahme der KERR-Konstanten infolge der Vergrösserung der Anisotropie bei Doppelmolekülbildung die Abnahme der molaren KERR-Konstanten infolge der Verkleinerung des Dipolmoments überwiegt. Die Folge davon kann eine Zunahme der KERR-Konstanten mit wachsender Konzentration sein. Solche Fälle wären zur Aufklärung des Mechanismus der Assoziation besonders interessant. Bevor jedoch eine umfassende Diskussion der vorliegenden Verhältnisse möglich ist, muss ein wesentlich grösseres Messmaterial geschaffen werden.

Bei den dipollosen Molekülen liegen die Verhältnisse übersichtlicher, da wir nur die Änderung des Anisotropiegliedes bei einer eventuellen Molekularassoziation zu diskutieren haben. Betrachten wir zunächst die für die verschiedenen Konzentrationen gemessenen Molarrefraktionswerte von Schwefelkohlenstoff und Benzol (Tabelle 2), so ergibt sich die Molarrefraktion als von der Konzentration unabhängig. Daraus könnte man folgern, dass die dipollosen Moleküle keine, bzw. keine so grossen Kraftwirkungen aufeinander ausüben wie die Dipolmoleküle.

Wie aber aus den Werten für die molare KERR-Konstante von Benzol und Schwefelkohlenstoff hervorgeht, sind diese im Gegensatz

[1]) Vgl. Literatur Anm. 2, S. 98. [2]) H. A. STUART, Z. Physik **63**, 533. 1930.
[3]) Über den Zusammenhang zwischen Assoziation von Dipolmolekülen und Änderung der Molarpolarisation vgl. P. DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig 1929.

zur Molarrefraktion von der Konzentration abhängig, woraus gefolgert werden muss, dass in den untersuchten, dipollosen Flüssigkeiten die Moleküle bereits so dicht gepackt sind[1]), dass sie nicht mehr unabhängig voneinander sind, sondern, wie auch aus den VAN DER WAALSschen Erscheinungen gefolgert worden ist, sich gegenseitig in ihren thermischen Bewegungen durch gegenseitige Kraftwirkungen beeinflussen, wobei sie sich gegenseitig orientieren (KEESOMscher Richteffekt, DEBYEscher Induktionseffekt); und zwar hat man anzunehmen, dass sich mit statistischen Schwankungen Molekülschwärme[2]) von gegeneinander mehr oder weniger orientierten Molekülen bilden.

Wir haben jetzt folgende Fragen zu erörtern:

a) Was kann man aus der Abnahme der molaren KERR-Konstanten bezüglich der Art der gegenseitigen Orientierung der Moleküle im flüssigen bzw. gelösten Zustand folgern?

b) Wie ist es zu verstehen, dass trotz der aus der Abnahme der molaren KERR-Konstanten zu folgernden gegenseitigen Beeinflussung dipolloser Moleküle die Molarrefraktion im Gegensatz zu Dipolmolekülen von der Konzentration weitgehend unabhängig ist?

a) Abnahme der molaren KERR-Konstanten und Art der gegenseitigen Orientierung dipolloser Moleküle in flüssigem und gelöstem Zustand.

Nach Gleichung (8) unter Berücksichtigung der Bedeutung von Θ_1 ist für dipollose Moleküle, falls man sie bezüglich ihrer Polarisierbarkeit als rotationssymmetrisch voraussetzt:

$$MK = K \cdot \left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon+2}\right)^2 \cdot \frac{M}{d} = \frac{N_L \cdot \pi}{27} \cdot \frac{2}{45 \cdot K \cdot T} (a_1 - a_2)(b_1 - b_2)$$

oder nach GANS[3]):

$$MK = K \cdot \left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\varepsilon+2)^2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{N_L \cdot \pi}{27} \cdot \left(\frac{n_\infty^2 - 1}{n^2 - 1}\right) \cdot \frac{2}{45\, K \cdot T} \cdot (b_1 - b_2)^2 \qquad (8')$$

(8′) gilt formal sowohl für den Gas- als für den flüssigen Zustand, falls man dem einzelnen Molekül sowohl im Gas als in der Flüssigkeit

[1]) Der mittlere Molekülabstand von Benzol z. B. ist 5·3 Å, berechnet aus $\sqrt{\frac{Mg}{d \cdot N_L}}$. Bei Heptan ist der mittlere Molekülabstand $\sim$ 6 Å, hingegen hat das gestreckte Molekül eine Länge von $\sim$ 7 bis 8 Å. [2]) Unter Schwarmbildung wollen wir statistisch die Tatsache bezeichnen, dass sich ein Molekül in der Wirkungssphäre eines anderen länger als im Gebiet ausserhalb der Wirkungssphäre aufhält. [3]) R. GANS, Ann. Physik (4) **65**, 97. 1921.

dieselbe charakteristische Anisotropie $(b_1-b_2)^2$ zuschreiben kann. Wie nun aber die Konzentrationsabhängigkeit der molaren KERR-Konstanten gelöster Moleküle zeigt, kommt den hier untersuchten dipollosen Molekülen im flüssigen oder gelösten Zustand nicht dieselbe charakteristische Anisotropie (b_1-b_2) zu wie im Dampfzustand, sondern die Grösse (b_1-b_2) ist infolge von Assoziation der dipollosen Moleküle abhängig vom Aggregatzustand bzw. von der Konzentration der gelösten Moleküle. Die Abnahme der molaren KERR-Konstanten deutet darauf hin, dass bei der Assoziation eine Verkleinerung der Anisotropie (b_1-b_2) eintritt[1]).

Aus der Abnahme der Anisotropie dipolloser Moleküle beim Übergang vom Gaszustand zur flüssigen Phase und der Abnahme der molaren KERR-Konstanten mit steigender Konzentration gelöster dipolloser Moleküle in Heptan kann, wie im folgenden gezeigt werden soll, bezüglich der mittleren Einstellung der Moleküle zueinander geschlossen werden, wie im folgenden an einem einfachen Modell gezeigt werden soll, dass von allen möglichen Orientierungen der Moleküle zueinander eine Konstellation bevorzugt sein muss, bei der sich die Moleküle mit ihren Achsen grösster Polarisierbarkeit parallel stellen. Die Achsen grösster Polarisierbarkeit liegen bei langgestreckten Ketten in Richtung der Kettenlänge bzw. bei CS_2 in Richtung der Verbindungslinie $C-S$ und bei Benzol in der Benzolkernebene[2]), so dass sich die Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff und Benzol mit ihren Längsachsen bzw. mit der Benzolringebene parallel lagern. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen röntgenographischer Untersuchung von STEWART[3]).

Es soll nun an einem einfachen Modell gezeigt werden, dass die Moleküle in der Konstellation ‖ im Doppelmolekül eine kleinere An-

[1]) Auf eine solche Abnahme der Anisotropie bei der Schwarmbildung dipolloser Moleküle ist bereits von H. A. STUART (loc. cit.) hingewiesen worden, und zwar auf Grund der Verschiedenheit der bei Flüssigkeiten nach der Beziehung $\delta^2 = \frac{5\,RT_\beta \cdot N}{N_L} \cdot \frac{\Delta}{6-7\Delta}$ und bei Gasen nach der Gleichung $\delta^2 = \frac{5\,\Delta}{6-7\Delta}$ berechneten molaren Anisotropie δ. $\delta = \frac{(b_1-b_2)^2}{(b_1+2b_2)^2}$, β ist die Kompressibilität, Δ ist $= \frac{J_p}{J_s}$, wobei J_p und J_s die Intensitäten des parallel und senkrecht zu der durch Primär- und Sekundärstrahlen gegebenen Ebene schwingenden Streulichtes sind. Es zeigt sich, dass die bei Flüssigkeiten beobachtete Anisotropie δ mit Ausnahme von CCl_4 stets kleiner ist als im Gaszustand. [2]) Vgl. G. BRIEGLEB und K. L. WOLF, loc. cit. [3]) G. W. STEWART, Physic. Rev. **31**, 174. 1928. Rev. mod. Phys. **2**, 116, 1930.

isotropie, hingegen in der Konstellation — — eine grössere Anisotropie haben als im freien Zustand.

Hat man in bezug auf die Polarisierbarkeit rotationssymmetrische Moleküle, so gilt, falls man die Moleküle als voneinander unabhängig betrachten kann[1]):

$$\delta^2 = \frac{(b_1 - b_2)^2}{(b_1 + 2\,b_2)^2} = (b_1 - b_2)^2 \frac{1}{(3\,\alpha)^2}. \tag{10}$$

Es soll im folgenden b_1 die Richtung grösster und b_2 die Richtung kleinster Polarisierbarkeit sein. Es mögen sich nun zwei Moleküle nach dem in Fig. 6 gezeichneten Schema A zusammenlagern. Trifft auf dieses System eine Lichtwelle mit der Schwingungsrichtung des elektrischen Lichtvektors Z parallel zur Richtung b_1 (grösste Polarisierbarkeit), so wird in jedem der beiden Moleküle ein Dipol induziert, dessen Betrag $b_1 Z$ ist, wenn b_1 das im Feld der Stärke 1 in einem Molekül induzierte Moment bedeutet. Hat hingegen der elektrische Schwingungsvektor der auf das Molekül auftreffenden Lichtwelle eine Schwingungsrichtung parallel zur Richtung der kleinsten Polarisierbarkeit b_2 des Einzelmoleküls, so ist das in einem Molekül induzierte Moment $b_2 Z$. Die in den Molekülen induzierten Momente werden sich nun gegenseitig beeinflussen, und zwar je nach der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors tritt eine Verstärkung oder Schwächung der primär im Molekül induzierten Momente $b_1 Z$ und $b_2 Z$ ein. Ist r der Abstand der Moleküle im Doppelmolekül, so sind die infolge der gegenseitigen Beeinflussung von $b_1 Z$ und $b_2 Z$ insgesamt resultierenden Momente für das Einzelmolekül:

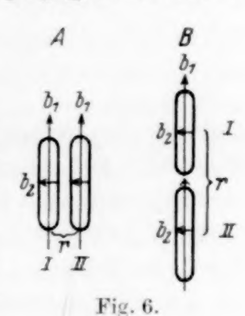


Fig. 6.

$$m_{\rm I} = b_1 \left(Z - \frac{m_{\rm II}}{r^3}\right)$$

$$m_{\rm II} = b_1 \left(Z - \frac{m_{\rm I}}{r^3}\right),$$

wenn Z in Richtung b_1 schwingt und

$$m'_{\rm I} = b_2 \left(Z + \frac{2\,m'_{\rm II}}{r^3}\right)$$

$$m'_{\rm II} = b_2 \left(Z + \frac{2\,m'_{\rm I}}{r^3}\right),$$

[1]) R. Ramanathan, Pr. Ind. Ass. Cult. Sci. 8, 181. 1923.

wenn Z parallel b_2 schwingt. Da nun

$$m_{\mathrm{I}} + m_{\mathrm{II}} = (b_1)_A \cdot Z$$

und

$$m'_{\mathrm{I}} + m'_{\mathrm{II}} = (b_2)_A Z$$

ist, wobei $(b_1)_A$ und $(b_2)_A$ die im Felde 1 im Doppelmolekül (Schema A) in Richtung b_1 und in Richtung b_2 erzeugten Momente sind, so gilt:

$$(b_1)_A = \frac{2\,b_1 - \dfrac{2\,b_1^2}{r^3}}{1 - \dfrac{b_1^2}{r^6}} \quad \text{und} \quad (b_2)_A = \frac{2\,b_2 + \dfrac{4\,b_2^2}{r^3}}{1 - \dfrac{4\,b_1^2}{r^6}},$$

bzw.

$$(b_1)_A - (b_2)_A = 2\,(b_1 - b_2) - \left(\frac{2\,b_1^2}{r^3} + \frac{4\,b_2}{r^3}\right) \tag{11}$$

(unter Vernachlässigung der Glieder mit höheren Potenzen). Die Anisotropie δ_{II}^2 des Doppelmoleküls ist also

$$\delta_A^2 = [(b_{\mathrm{I}})_A - (b_2)_A]^2 \cdot \left(\frac{1}{3\,\alpha}\right)^2, \tag{12}$$

und ist also kleiner als das Doppelte der Anisotropie des einfachen Moleküls. Auf genau dieselbe Weise lässt sich zeigen, dass, wenn die Moleküle sich nach dem Schema B (Fig. 6) zusammenlagern, die resultierende Anisotropie des Doppelmoleküls grösser ist als das Zweifache der Anisotropie des Einzelmoleküls.

Da für voneinander unabhängige dipollose Moleküle nach (8′) MK sich proportional $(b_1 - b_2)^2$ ändert, so gilt für MK ebenfalls das soeben bezüglich der Veränderung von $(b_1 - b_2)$ bei Doppelmolekülbildung Gesagte, und es muss für den Fall, dass sich die Moleküle nach dem Schema A zusammenlagern, MK des Doppelmoleküls kleiner sein als das Doppelte der MK-Werte des Einzelmoleküls.

Diese Betrachtung, die die Abnahme der Anisotropie und der molaren Kerr-Konstanten bei gegenseitiger Orientierung dipolloser Moleküle nach Schema A verständlich machen sollen, ist durchaus modellmässig und idealisiert. Es handelt sich bei einer Schwarmbildung in dipollosen Flüssigkeiten nicht um definierte Zweier- oder Polykomplexe, sondern um lose Aggregationen gegenseitig mehr oder weniger gerichteter Moleküle[1]), bei denen, wie aus der Abnahme der

[1]) Die an Flüssigkeiten beobachtete Anisotropie ist, worauf bereits Stuart (loc. cit.) hinwies, ein temperaturabhängiger Mittelwert. Mit steigender Temperatur müsste eine Verringerung der Tendenz der Moleküle, sich gegenseitig zu orientieren eintreten, d. h. die Anisotropie müsste mit steigender Temperatur zunehmen, was in der Tat von R. Rao (Ind. J. **2**, 7. 1927) beobachtet worden ist. Bei der kritischen Temperatur ist δ flüssig $= \delta$ Gas.

Anisotropie und der molaren KERR-Konstanten gelöster Stoffe mit zunehmender Konzentration folgt, die dem Schema A in Fig. 6 entsprechende Konstellation bevorzugt sein muss[1]) (Parallellagerung mit den Achsen grösster Polarisierbarkeit).

b) Über die Änderung der Molarrefraktion bei Molekülassoziation.

Als massgebende Faktoren für die Änderung der Molarrefraktion bei Molekülassoziation kommen, soweit sich die Verhältnisse übersehen lassen, vorwiegend folgende in Betracht:

1. Änderung der für die Molarrefraktion massgebenden Eigenfrequenzen, wodurch b_1 und b_2 des Einzelmoleküls geändert werden.

2. Der im vorhergehenden geschilderte Einfluss der gegenseitigen Beeinflussung der primär vom Licht im Einzelmolekül erzeugten Momente, wodurch das primär am Molekül angreifende Feld des Lichtes verstärkt oder geschwächt wird, b_1 und b_2 jedoch unverändert bleiben.

Über den Grad und die Art der Verteilung der beiden Einflüsse lassen sich vorläufig noch keine definitiven Aussagen machen, da es bisher noch an umfassendem Erfahrungsmaterial hierüber fehlt. Das bisherige Material über die Konzentrationsabhängigkeit der Molarrefraktion von Dipolmolekülen und dipollosen Molekülen in dipollosen indifferenten Lösungsmitteln erlaubt mit einiger Sicherheit nur folgende Feststellungen, die auch schon zum Teil aus den in Tabelle 2 aufgeführten Messergebnissen an Aceton, Äthyläther usw. abzulesen sind:

1. Einfluss der Änderung der Eigenfrequenzen auf die Molarrefraktion gelöster Moleküle.

Wie die Absorptionsmessungen an Dipolmolekülen in Dipollösungsmitteln zeigen, tritt bei der Assoziation von Dipolmolekülen in sehr charakteristischer Weise eine Absorptionsbandenverschiebung ein, dagegen bleibt in Lösungen in dipollosen Lösungsmitteln die Absorptionsbande im wesentlichen unverändert, obwohl, wie aus den Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der molaren KERR-Konstanten hervorgeht, eine Assoziation zwischen Dipol- und dipollosen Molekülen anzunehmen ist[2]). Wie andererseits die Absorptions-

[1]) Über die Assoziation von in Heptan gelösten dipollosen Molekülen mit Lösungsmittelmolekülen vgl. S. 119ff.. [2]) SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 586. 1925. **59**, 1321, 2617. 1926. **60**, 1406. 1927. K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929.

bandenverschiebung von einmal in Heptan, das andere Mal in Alkohol gelöstem Benzol zeigt[1]), wirkt das Dipolmolekül seinerseits merklich auf das dipollose Molekül, ohne dass — wie die Absorptionsmessungen von absorbierenden Dipolmolekülen in dipollosen Lösungsmitteln zeigen — das Dipolmolekül vom dipollosen Molekül merklich in seinen meist auf bestimmte Gruppen lokalisierten Eigenfrequenzen beeinflusst wird. Das besondere Verhalten von Dipolmolekülen ist wohl darauf zurückzuführen, dass diese sich mit den für die Absorption des Moleküls massgebenden Gruppen zusammenlagern, während bei der Assoziation der dipollosen Moleküle die Kraftwirkungen der Moleküle aufeinander nicht auf charakteristische Gruppen besonders lokalisiert sind, sondern sich über das ganze Molekül erstrecken. Auch kann dabei eine massgebende Rolle spielen, dass die Natur der Kräfte bei Dipol- und dipollosen Molekülen prinzipiell verschieden zu sein scheint, indem wahrscheinlich bei den dipollosen Molekülen die LONDONschen Dispersionskräfte einen massgebenden Einfluss haben werden[2]). In der Tat ist bei Dipolmolekülen die Molarrefraktion in Lösungen in stärkerem Masse von der Konzentration abhängig als bei dipollosen Molekülen.

2. Über die Abhängigkeit der Molarrefraktion von der gegenseitigen Beeinflussung der primär vom Licht im Einzelmolekül eines Assoziationskomplexes erzeugten Momente.

Gehen wir von bezüglich der Polarisierbarkeit rotationssymmetrischen Molekülen aus, so ist die Molarrefraktion:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{b_1 + 2b_2}{3}. \tag{13}$$

Wir legen das Assoziationsschema A der Fig. 6 zugrunde und bilden $\frac{(b_1)_A + (2b_2)_A}{3}$ für das Doppelmolekül:

$$\frac{(b_1)_A + (2b_2)_A}{3} = 2\left[\frac{b_1 + 2b_2}{3} + \frac{1}{3}\cdot\frac{b_2^2 - b_1^2}{r^3}\right]. \tag{14}$$

Da $\frac{b_1^2}{r^3} > \frac{b_2^2}{r^3}$ ist, muss die Molrefraktion bei Assoziation infolge der gegenseitigen Beeinflussung der primär vom Licht im Einzelmolekül im Assoziationskomplex induzierten Momente abnehmen[3]), jedoch, wie

[1]) K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 201. 1931.
[2]) F. LONDON, Z. Physik **60**, 491. 1930. **63**, 245. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **11**, 222. 1931.
[3]) Ohne dass bei der Assoziation eine Änderung der Polarisierbarkeiten b_1 und b_2 angenommen werden braucht; es wird nur das primär am Molekül angreifende Feld des Lichtes verändert.

ein Vergleich von Gleichung (14) mit den Gleichungen (11) und (12) zeigt, in viel geringerem Masse als die Anisotropie δ bzw. die molare KERR-Konstante MK, so dass der Einfluss 2 gegenüber 1 wohl vernachlässigt werden darf.

Zusammenfassend lässt sich also sagen: Für die Konzentrationsabhängigkeit der Molarrefraktion gelöster Moleküle ist die Änderung der für die Molarrefraktion massgebenden Eigenfrequenzen ausschlaggebend. Wie ein Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation von Dipolmolekülen und der molaren KERR-Konstanten von dipollosen Molekülen mit der Molarrefraktion in Lösungen zeigt, ist für Dipolmoleküle die Molarpolarisation und für dipollose Moleküle die molare KERR-Konstante ein wesentlich empfindlicherer Indicator für Molekularassoziation als die Molarrefraktion.

Wir gehen jetzt dazu über, die durch Extrapolation aus unendlich verdünnten Lösungen errechnete KERR-Konstante von in Heptan gelösten Stoffen mit der im Gaszustand gemessenen zu vergleichen. Aus der Zusammenstellung in Tabelle 3 geht hervor, dass in keinem der in Tabelle 3 aufgeführten Fälle Übereinstimmung zwischen den Lösungs- und Gaswerten zu konstatieren ist. Und zwar sind alle aus den unendlich verdünnten Lösungen berechneten KERR-Konstanten kleiner als die im Gaszustand gemessenen. Dies ist auf eine Schwarmbildung der gelösten Moleküle mit den Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen. Das in einem Schwarm von Lösungsmittelmolekülen einge-

Tabelle 3.

	Aceton	Äthyläther	Chloroform	Schwefelkohlenstoff	Benzol
$(MK_1)_\infty \cdot 10^{12}$	10·8	1·3	3·8	5·2	1·3
$\frac{(MK_1)_{\text{unverdünnt}}}{(MK_1)_\infty}$	—	0·64	0·59	0·79	0·71
$K \cdot 10^{15}$ aus Lösungen	36·2	— 4·5	— 12·7	17·5	4·23
$K \cdot 10^{15}$ aus Messungen an Gasen	55·8	— 5·59 [1]	— 20·1 [2]	26·6	—

[1]) Bei Diäthyläther liegen nur Messungen bei 62·7° vor. Die Umrechnung auf 20° mit T^3 ist unsicher, da bei Äthyläther das Anisotropieglied neben dem Dipolglied nicht vernachlässigt werden darf. [2]) Für Chloroform liegen keine Messungen vor. Der K-Wert ist der aus dem gemessenen Depolarisationsgrad berechnete (vgl. G. BRIEGLEB und K. L. WOLF, loc. cit.).

schlossene, gelöste Molekül verliert an selbständiger Bewegungsfreiheit und muss bei seiner Einstellung im elektrischen Feld und hinsichtlich seines Verhaltens zum elektrischen Vektor einer Lichtwelle je nach den Kräften, die zwischen den Molekülen in einem Schwarm wirken, und je nach den sterischen Einflüssen sich mehr oder weniger nach den umgebenden Lösungsmittelmolekülen richten. Die Abweichungen der aus Lösungen berechneten KERR-Konstante von der im Gaszustand gemessenen müssen von der Beschaffenheit der dipollosen Lösungsmittelmoleküle abhängen. Eine eingehende Untersuchung über die Abhängigkeit der beobachteten Anomalien von den strukturellen Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle und deren Polarisierbarkeit usw. ist für die Beurteilung der für die gegenseitige Orientierung der Moleküle massgebenden Faktoren von grosser Wichtigkeit. Untersuchungen in diesem Sinne sind in Angriff genommen.

Zusammenfassung.

Es wurden gemäss dem DES COUDRESschen Prinzip nach dem Vorbild eines von LYON angegebenen Kompensationsverfahrens die elektro-optischen KERR-Konstanten von Aceton-, Äthyläther-, Chloroform-, Schwefelkohlenstoff- und Benzollösungen in Heptan, und von den reinen unverdünnten Substanzen Äthyläther, Benzol, Chloroform, Heptan, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und *m*-Xylol gemessen. Ausserdem wurden von allen Lösungen die Dielektrizitätskonstante, der Brechungskoeffizient und die Dichte ermittelt.

Die Durchrechnung der Wirkungsweise der von LYON angegebenen Kompensationsmethode ergab gegenüber der von LYON beschriebenen Versuchstechnik eine wesentliche Vereinfachung.

Die beim Vergleich der von LYON und der hier mit den von LEISER gemessenen KERR-Konstanten sich ergebenden Abweichungen wurden auf die bei der LEISERschen Methode besondersins Gewicht fallenden Inhomogenitäten des Feldes zwischen den Kondensatorplatten zurückgeführt.

Zur Berechnung der KERR-Konstanten eines in dipollosen Lösungsmitteln gelösten Stoffes erwies sich die Einführung der Grösse

$$MK = K \cdot \left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\varepsilon+2)^2} \cdot \frac{M}{d}$$

(„molare KERR-Konstante") als besonders günstig, da diese sich wie die Molarrefraktion und die Molarpolarisation additiv verhalten muss. Die Abweichungen von der Additivität, die Konzentrationsabhängig-

keit der molaren KERR-Konstante, ist bei Dipolmolekülen in Analogie zu der bei diesen beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation und Molarrefraktion auf Molekularassoziation zurückzuführen. Bei dipollosen Molekülen ist die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der molaren KERR-Konstanten ebenfalls durch eine gegenseitige Beeinflussung der Moleküle zu erklären, indem sich die Moleküle infolge der Kräfte, die sie aufeinander ausüben, gegenseitig ausrichten.

Aus der Abnahme der molaren KERR-Konstanten von in dipollosen Lösungsmitteln gelösten dipollosen Molekülen mit steigender Konzentration und aus der Änderung der Anisotropie beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit liess sich — wie durch Rechnungen an einem Modell gezeigt wurde — folgern, dass die dipollosen Moleküle Benzol, Schwefelkohlenstoff, Heptan und ähnlich gebaute sich mit den Achsen grösster Polarisierbarkeit, die bei Heptan und Schwefelkohlenstoff in die Richtung der Längsausdehnung der Moleküle und bei Benzol in die Benzolkernebene fallen, zusammenlagern.

Ein Vergleich der durch Extrapolation aus unendlich verdünnten Lösungen in Heptan als Lösungsmittel berechneten KERR-Konstanten mit den im Gaszustand gemessenen ergab für die hier untersuchten Moleküle einen stets kleineren Wert für die aus Lösungen berechnete KERR-Konstante. Dies wurde durch Schwarmbildung sowohl von Dipol- als von dipollosen Molekülen mit Lösungsmittelmolekülen erklärt. Das gelöste Molekül ist in Heptanlösungen hinsichtlich seines Verhaltens im elektrischen Feld und seiner Polarisierbarkeit im elektrischen Wechselfeld des Lichtes nicht als selbständiges, von den Lösungsmittelmolekülen unabhängiges Individuum zu betrachten, auch wenn gelöstes und das Lösungsmittelmolekül dipollos sind. Weitere Messungen zwecks einer umfassenderen Behandlung der in dieser Arbeit erörterten Zusammenhänge stehen noch aus.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Gewährung eines Stipendiums und für die Überlassung einiger bei der vorliegenden Arbeit verwandter Apparate zu Dank verpflichtet. Auch Herrn Prof. BREDIG danke ich für sein freundliches Interesse, sowie der Karlsruher Hochschulvereinigung für die Beschaffung von Mitteln und Herrn Privatdozenten Dr. KUHN für anregende Diskussionen.

Über eine Methode zur Messung von Absorptionsspektren im Ultraviolett.

Von

H. Conrad-Billroth.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Eingegangen am 21. 7. 31.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

Angabe einer Methode zur quantitativen Messung von Absorptionsbanden auf photographischem Wege mit Verwendung eines Spezialphotometers zur Plattenausmessung; Angabe der zugehörigen Apparatur.

Einleitung.

Im folgenden soll eine Methode der photographischen Absorptionsphotometrie im Ultraviolett beschrieben werden, die es erlaubt mit Hilfe eines Photometers und mit Intensitätsmarken (rotierender Sektor) in kurzer Zeit quantitative Extinktionskurven zu bekommen.

Zu diesem Zweck werden in der Plattenebene eines Quarzspektrographen in üblicher Weise zwei Spektren entworfen, von denen eines vom Licht stammt, das die zu untersuchende Lösung durchsetzt hat, während das andere zu einem Lichtweg durch Lösungsmittel und Sektor gehört. Ein zur Ausmessung der Platte speziell für diesen Zweck konstruiertes Photometer zeichnet dann eine Kurve auf, die eine Funktion der Schwärzungsdifferenz ist, so dass man, wenn man eine Reihe derartiger Doppelspektren ausgemessen hat, die Punkte gleicher Schwärzung direkt bestimmen und Zwischenpunkte interpolieren kann.

Das verwendete Photometer enthält als empfindliches Organ zwei Thermosäulen, die so an einem Galvanometer liegen, dass sich die Spannungen bei gleicher Belichtung aufheben und das Instrument keinen Ausschlag zeigt. Beleuchtet werden die beiden Säulen von zwei Bildern eines Spaltes, die auf der Platte nebeneinander auf den beiden Spektren entworfen werden. Der eine Lichtstrom wird dann durch eine keilförmige Schiebeblende solange geschwächt, bis er mit dem anderen (durch die stärker geschwärzte Plattenstelle gehenden) gleiche Energie hat. Die Blende ist mit einem Stift verbunden, der

es, ähnlich wie beim Densographen von GOLDBERG[1]), gestattet die Keilstellung punktweise auf eine mit der Platte in Richtung der Wellenlängenänderung bewegten Schreibfläche zu registrieren. So entstehen schliesslich Kurven, die die Ausschläge in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellen.

Prinzip.

Angenommen, die Lichtquelle der Absorptionsanordnung sende in jeden der beiden Lichtwege die Intensität i_0; nach Durchlaufen der absorbierenden Teile sei sie auf i_1 bzw. i_2 geschwächt. ε_1 sei der Extinktionskoeffizient der Lösung, ε_2 der des Lösungsmittels, $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ der des gelösten Körpers und $\sigma = \log \frac{2\pi}{\alpha}$ der des Sektors von der Öffnung α.

Dann gilt

$$\varepsilon_1 = \log \frac{i_0}{i_1}, \quad \varepsilon_2 + \sigma = \log \frac{i_0}{i_2} \quad \text{und} \quad \varepsilon - \sigma = \log \frac{i_2}{i_1} \cdot$$

Die Energieströme i_1, i_2 erzeugen auf der Platte die Schwärzungen s_1, s_2, und zwar ist:

$$s_1 = f(\log i_1) = \log \frac{l_0}{l_1} \qquad s_2 = f(\log i_2) = \log \frac{l_0}{l_2},$$

wobei l_0, l_1, l_2 die im Photometer zur Messung verwendeten Lichtströme sind. Der Ausschlag des Photometers k (die Verschiebung der Keilblende bis zur Gleichheit der Lichtströme) ist eine Funktion von $\frac{l_2}{l_1}$.

$$k = \varphi\left(\frac{l_2}{l_1}\right).$$

Wenn man ein so kurzes Stück der Funktion f (Kurve) betrachtet, dass man es als linear ansehen kann, dann gilt:

$$s = f(\log i) = A + B \log i, \qquad \log\left(\frac{l_2}{l_1}\right) = B \log \frac{i_1}{i_2} = B(\sigma - \varepsilon).$$

Es ergibt sich also, dass der Photometerausschlag eine Funktion von $\sigma - \varepsilon$ ist. Für $i_1 = i_2$, $s_1 = s_2$ wird $k = 0$ gesetzt, d. h. die Keilblendenstellung für gleiche Schwärzungen ist die Nullinie.

Der Messvorgang ist demnach folgender: auf der Platte befinden sich eine Anzahl (z. B. 6) Doppelspektren. Das erste wird ohne Küvetten und Sektor aufgenommen und ergibt beim Photometrieren

[1]) WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 169.

die Nullinie. Die weiteren Spektren werden mit den Küvetten mit Lösung und Lösungsmittel gedruckt; das zweite noch ohne Sektor und die übrigen mit logarithmisch abgestuften Sektorextinktionen 0, σ_1 bis σ_4 vor der Lösungsmittelküvette. Das Photometerblatt zeigt nach der Ausmessung eine nahezu gerade Nullinie und fünf Kurven $k = f(\lambda)$, die entsprechend parallel verschoben und verzerrt sind. An den Punkten, an denen diese Kurven die Nullinie schneiden, ist die gesuchte Extinktion exakt gleich der Sektorextinktion ($\varepsilon = \sigma$) und kann nach Bestimmung der Wellenlänge direkt in die endgültige Extinktionskurve eingetragen werden. Zur Bestimmung von Zwischenpunkten z. B. Maxima zeichnet man an der entsprechenden Stelle in das Aufnahmeblatt eine Ordinate und konstruiert sich dann eine Kurve, die die dort abgegriffenen k-Werte als Funktion der zugehörigen Sektorextinktion darstellt. Man trägt also z. B. auf der x-Achse die fünf Sektorextinktionen 0, σ_1 bis σ_4 auf, errichtet dort Senkrechte und überträgt auf diese die k-Werte aus dem Aufnahmeblatt, die zu diesen Sektorextinktionen gehören. Die so entstehende Kurve wird mit der Achse zum Schnitt gebracht und die Abszisse des Schnittpunktes ist die gesuchte Extinktion. Die Interpolationskurve ist ja $k = f(\sigma)$ und für $k = 0$ sind beide Spektren gleich geschwärzt. Die gefundene Grösse ist also diejenige Sektorextinktion die man anwenden müsste um an der fraglichen Wellenlängenstelle für beide Spektren gleiche Schwärzung zu bekommen.

Den auf diese Art gewonnenen Punkten haftet natürlich eine gewisse Unsicherheit an. Zunächst ist die Interpolation manchmal nicht genau auszuführen, besonders wenn die Kurve im entsprechenden Intervall stark gekrümmt ist. Ihre Form hängt von einer Reihe schwer zu kombinierender Faktoren ab. Die photographische Schwärzungskurve ist ja an und für sich gekrümmt; wie die Differenz zweier Schwärzungen von der eingestrahlten Energiedifferenz anhängt, ist schon nicht mehr ohne weiteres zu sagen und hängt unter anderem auch von der absoluten Grösse der Energien ab. Das Photometer bringt eine weitere Unsicherheit hinein, weil k keine lineare Funktion von $\frac{l_1}{l_2}$ ist, was aber für die Messung belanglos bleibt. Meistens kann man sich, wenn die Interpolationskurve zu krumm werden sollte, durch folgenden Kunstgriff helfen: man bildet die Kurve nicht als $k = f(\sigma)$, sondern $k = f\left(\frac{l_1}{l_2}\right)$; trägt also auf der Abszisse die Opazitäten

der Sektoren an Stelle ihrer Logarithmen auf $\left(\sigma = \log \frac{l_1}{l_2}\right)$. Der Schnittpunkt mit der Achse gibt dann nicht die Extinktion, sondern die Opazität $\left(\frac{i_1}{i_2}\right)$ des Körpers und muss noch logarithmiert werden. Die auf diese Art erhaltenen Kurven sind in den meisten Fällen, in denen die erste Darstellungsart versagt, gut zu brauchen. Ebenso ist oft das umgekehrte der Fall. Meistens lässt sich leicht abschätzen, was für einen Fehler man durch unsichere Interpolation ungünstigstenfalls hineinbringen kann.

Eine andere Fehlerquelle ist mehr prinzipieller Natur. Bei der Ableitung wurde angenommen, dass $s = f(\log i) = A + B \log i$ sei. Das bedeutet aber, dass die photographische Schwärzungskurve im interpolierten Gebiet eine Gerade sein soll. Dies wird, da man ja notgedrungen sehr ungleiche Schwärzungen auf der Platte haben muss, sicher nicht exakt erfüllt sein. Klein wird der Fehler dann, wenn nur zwei nahezu gleiche Schwärzungen, also Punkte der Photometerkurve in der Nähe der Nullinie benutzt werden.

Den oben geschilderten Fehlern ist aber wohl kein allzugrosses Gewicht beizulegen, da es sich ja immer nur um Zwischenpunkte zwischen den exakten Punkten gleicher Schwärzung handelt.

Wenn man schon mit dem Photometer arbeitet, so ist es wohl zunächst am nächstliegendsten eine andere Methode der Ausmessung zu benutzen. Man könnte mit dem Sektor und Lösungsmittel gegen eine konstante Vergleichsextinktion zur Eliminierung der Lichtquellenschwankungen Doppelspektren drucken, dann die Lösungsküvette an Stelle der anderen einsetzen und den Sektor entfernen. Das erhaltene Spektrum könnte dann in die Intensitätsskala wie in ein Koordinatensystem eingezeichnet werden.

Diese gedanklich einfachere Methode würde aber die Ausmessung von sehr grossen Schwärzungsdifferenzen zwischen Standard und Lösungsspektrum erfordern. Schon die Schwankungen der Lichtquelle würden grosse Fehler bedingen, wenn die eine Schwärzung im flachen, die andere im steilen Teil der Gradationskurve liegt, dass nicht einmal die Punkte gleicher Schwärzung von Lösung und Sektor exakt richtig wären.

Die Verwendung eines Photometers hat, wie gezeigt, einige Nachteile. Die Vorteile gegenüber den üblichen Methoden des Aufsuchens von Punkten gleicher Schwärzung sind die Unabhängigkeit von der

Lage der Vergleichsspektren (man bestimmt zu jeder Wellenlänge die Extinktion) und die Möglichkeit Maxima und Minima direkt zu messen.

Absorptionsapparatur.

Als Lichtquelle zur Absorptionsaufnahme dient der Unterwasserfunken zwischen Aluminiumelektroden mit automatischer Nachstellung[1]), der sich auch bei längerem Betrieb gut bewährt hat. Zum Photometrieren braucht man ja unbedingt ein kontinuierliches Spektrum. Der Spektrograph ist ein Hilger-E_2-Instrument aus Holz mit Quarzoptik. Es ist notwendig im Photometer mit einer gewissen Spaltlänge zu arbeiten, um genügend Licht auf die Thermosäulen zu bekommen. Das bedingt eine ziemlich grosse Breite der Spektren auf der Platte, also einen relativ langen Spalt. Um diesen Spalt gleichmässig auszuleuchten, benutzt man am besten paralleles Licht. Es wird ein Quarzkondensor verwendet, in dessen Brennpunkt die Funkenstrecke kommt. Knapp vor dem Spalt befindet sich ein Hüfner-Rhombus in der Fassung von Zeiss mit einer Vorrichtung zur Befestigung der Scheibe-Küvetten. Es musste davon abgesehen werden die Kante des Rhombus auf den Spalt abzubilden, da dann dieselbe Linse die Lichtquelle in ihrem Brennpunkt nahe dem Spalt abbildet, was eine äusserst ungleichmässige Beleuchtung zur Folge hat.

Infolge dieses Umstandes grenzen die Spektren nur verschwommen aneinander, doch schadet dies nicht, da beim Photometrieren ohnehin nicht die innersten Teile benutzt werden können. Vor den Küvetten ist der Sektor angebracht; er besteht aus auswechselbaren Blechscheiben und wird von einem Motor über ein Vorgelege mit 100 Touren/min. angetrieben. Kondensor, Sektor und Rhombus sitzen auf einer optischen Bank.

Das Spektrum umfasst den ganzen Empfindlichkeitsbereich der photographischen Platte von der ultravioletten Grenze über die Grünlücke bis in das für Rot unempfindliche Gebiet. Es wurde darauf verzichtet die Platte zu sensibilisieren, da es schwer ist dabei so gleichmässige Resultate zu erhalten, dass man nachher störungsfrei Photometrieren kann. Deshalb ist ein starker Empfindlichkeitsabfall gegen das Ultraviolett in Kauf zu nehmen, und um etwas weiter in das Gebiet der kurzen Wellen einzudringen, braucht man Expositionszeiten, die im längerwelligen Teil zu starker Überexposition führen.

[1]) H. Conrad-Billroth, Z. Instr. **50**, 268. 1930.

Um diesem Übelstand abzuhelfen wurde in den Spektrographen an Stelle der Wellenlängenskala eine Klappe eingebaut, die es gestattet, den langwelligen Teil allein abzudecken, so dass man ein Spektrum mit zwei verschiedenen Zeiten belichten kann. Die notwendigen Expositionszeiten, die immer eine derartige Schwärzung hervorrufen sollen, dass die interessierenden Teile im geraden Teil der Gradationskurve liegen, variieren mit den Sektoröffnungen. Um nicht zu allzugrossen Spannungen zu gelangen werden zwei auswechselbare Blenden am Kameraobjektiv des Spektrographen zur Lichtschwächung benutzt. Bei den grossen Sektoröffnungen verwendet man die kleinere um nicht zu kurze Zeiten zu bekommen, da dann die Summierung über die ungleichmässigen Schwankungen des Funkens zu unsicher und ausserdem die Zeitbestimmung zu ungenau wird. Bei den längeren Belichtungszeiten nimmt man die grössere, um die infolge des Funkenlärms unangenehme Zeitspanne nicht allzusehr auszudehnen.

Das Photometer.

In der Einleitung wurde Zweck und Aufbau des Photometers schon kurz beschrieben. Der Strahlengang (Fig. 1) ist folgender. Das Licht einer Autoscheinwerferlampe (L) von 25 Watt fällt auf einen Kondensor (Ko), der die Glühspirale auf einem Spalt (Sp) abbildet.

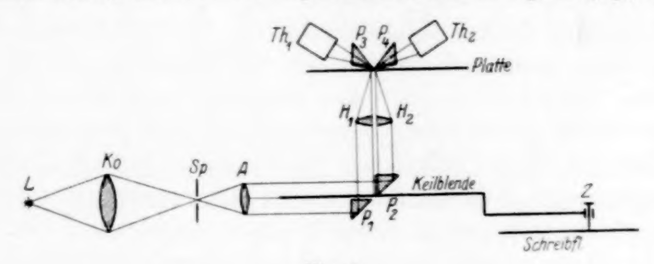


Fig. 1.

Dieser Spalt steht im Brennpunkt eines Achromaten (A), der so ein nahezu paralleles Strahlenbündel erzeugt. Dieses Strahlenbündel wird durch zwei Reflexionprismen (P_1, P_2) geteilt und nach oben geworfen, und zwar tritt der zuerst unten gelegene Teil nach der Reflexion durch die Keilblende zur messbaren Lichtschwächung. Die beiden Parallelstrahlenbüschel fallen weiter auf zwei halbe Achromaten (H_1, H_2) von gleicher Brennweite wie A (5 cm), die in ihren Brennpunkten je ein Bild des Spaltes entwerfen. An dieser Stelle befindet sich die Platte, so justiert, dass die beiden Bilder auf Stellen

gleicher Wellenlänge der beiden Spektren fallen. Das durchtretende Licht wird nochmals an Prismen unter stumpfen Winkel reflektiert (P_3, P_4) und auf zwei MOLLsche Thermosäulen geworfen.

Die Keilblende besteht aus einem schmalen Blechrahmen in dem eine lange dreieckige Zunge eingesetzt ist (Fig. 2 oben). Diese blendet die Mitte und einen Teil der Randpartie des parallelen Strahlenbüschels ab. Dadurch wird der Korrektionszustand der Linse weniger gestört als durch Abblenden nur von Aussen, wie man es z. B. durch eine Blende mit dreieckigem Ausschnitt erreichen könnte.

Die beiden Thermosäulen (Kipp und Zonen, kleine Oberflächenthermosäulen) sind durch einen Blechkasten (*Kst*) vor falschen Licht- und Wärmestrahlen geschützt. Diejenige, die vom ungeschwächten Strahlenbüschel getroffen wird, trägt einen Schieber mit dem man die Öffnung verkleinern und so den Nullpunkt etwas verschieben kann.

Die Keilblende im parallelen Licht ändert natürlich den Querschnitt des Strahlenbüschels und nur an der Stelle des Spaltbildes ist dies nicht zu bemerken. Auf der Empfangsfläche der Thermosäule entsteht dagegen ein Lichtfleck der vom Schatten der Blende geteilt wird. Die Schwächung des auffallenden Energiestromes erfolgt nicht durch Schwächung über den ganzen Querschnitt, wie es etwa bei einem Graukeil der Fall wäre und bei der vorliegenden Konstruktion nur an Stelle des Spaltbildes der Fall ist, sondern durch Verkleinerung der Querschnittfläche und damit des Lichtflecks auf der Empfangsfläche. Ob dabei die Lötstellen vom Licht getroffen werden oder nicht, ist bei der guten Wärmeleitfähigkeit der dünnen Lamellen, die die Auffangsfläche der MOLLschen Säulen bilden, völlig gleichgültig. Zwei gleichnamige Pole der Säulen sind miteinander verbunden und die beiden anderen liegen an einem MOLLschen Galvanometer. Dieses ist infolge seiner grossen Empfindlichkeit, kurzen Einstelldauer und durch den magnetischen Nebenschluss, der es genau aperiodisch zu machen gestattet, für den vorliegenden Zweck sehr gut geeignet. Die Apparatur ist so aufgestellt, dass man gleichzeitig die Skala im Fernrohr beobachten und das Photometer bedienen kann. Dabei ist zu verhüten, dass der Beobachter nicht etwa z. B. durch unwillkürliches Anhauchen der Platte oder anderer optischer Teile die Messung fälscht.

Zum mechanischen Aufbau des Photometers sei folgendes gesagt: es sind Möglichkeiten für drei Parallelverschiebungen zu schaffen. Erstens ist die Platte und das Aufnahmeblatt der Kurve senkrecht

zur Ebene der Optik (in Fig. 2 Papierebene) in der Richtung der Wellenlängenänderung auf der Platte zu bewegen. Ferner muss eine Justierbewegung vorgesehen werden, die es gestattet die beiden Spaltbilder zu nähern oder zu entfernen, und drittens ist natürlich der Keil samt dem Zeichenstift zu bewegen. Platte und Aufnahmeblatt sind auf den beiden Flächen eines Z-förmigen Schlittens gelagert, der auf runden Schienen (Sch_1, Sch_2) verschiebbar ist. Die Betätigung erfolgt von Hand und es ist nur durch eine Zahnleiste (in der Figur nicht zu sehen) mit einschnappendem Stift dafür gesorgt, dass dabei ganz ungefähr gleiche Verschiebungswege zwischen den einzelnen

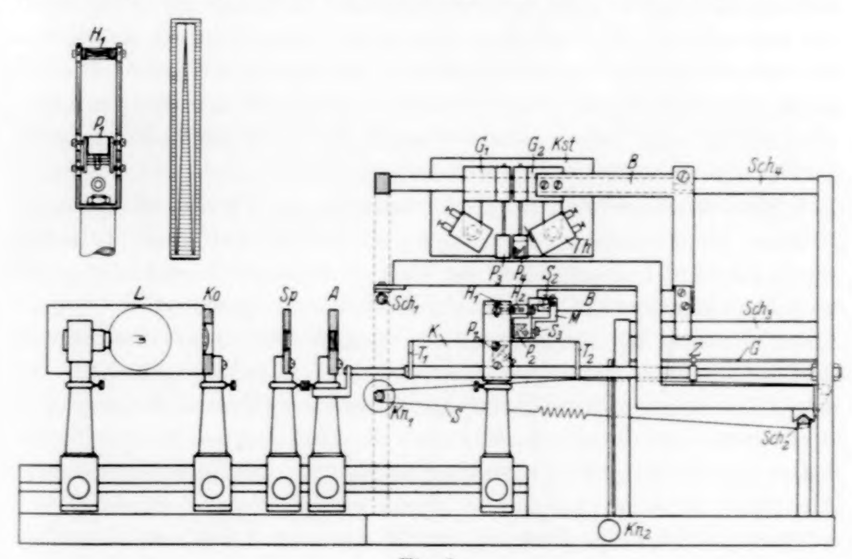


Fig. 2.

Messpunkten eingehalten werden können aber nicht müssen. Die zweite Bewegung betrifft den Bügel B, an dessen einem Ende das Reflexionsprisma P_2 und der halbe Achromat H_2 befestigt ist und dessen anderes Ende die eine Thermosäule nebst Prima P_4 trägt. Er ist auch auf runden Schienen (Sch_3, Sch_4) in Richtung der optischen Achse verschiebbar und gestattet so die oben bezeichnete Bewegung des einen Spaltbildes. Die Gabelblende endlich ist durch die Träger T, von denen der vordere oben durchbrochen ist, mit einem Rohr verbunden, das auf einer runden Messingstange aufgezogen ist und am anderen Ende den Kreuzkopf mit der Zeichennadel (Z) trägt. Die Bewegung erfolgt mit einem Schnurzug durch Drehen des Knopfes Kn_1

und das Niederdrücken der Nadel durch Betätigung eines einfachen Gestänges (G) (in der Figur nur angedeutet) von Kn_2 aus. Die Thermosäulen sind an der oberen durchlaufenden Schiene, die etwas hinter der Ebene der Optik liegt, befestigt: geeignete Gussstücke (G_1, G_2), von denen eines festgeklemmt und das andere mit dem Bügel B verbunden ist, tragen hinten je einen beweglichen Arm, der in einer Bohrung den Stift der Thermosäule hält. In vertikalen Bohrungen von G_1, G_2 ist je ein Messingstift festgeklemmt, der das Prisma P_3 bzw. P_4 in einer Gabel hält und eine Verschiebung in vertikaler Richtung sowie eine Verdrehung ermöglicht. Diese Prismen sind ausserdem um eine horizontale Achse verdrehbar, und zwar ist an der Zinkblechfassung ein Stift befestigt, der in der Gabel gelagert ist, so dass sich das Prisma um seine rechtwinklige Kante drehen kann. Die Bewegung erfolgt durch eine Schraube. Bezüglich der übrigen Optik sei noch bemerkt, dass natürlich auch hier für alle Teile geeignete Justiermöglichkeiten vorgesehen sein müssen.

Die Scheinwerferlampe, Kondensor, Prisma P_1 und Halblinse H_1 (letztere zwei übereinander) sind auf Reitern auf einer optischen Bank montiert und gestatten so, leicht eine axiale Verschiebung und eine Drehung um die Vertikale. Eine kleine Querverschiebung ist durch die Art der Befestigung an einer vertikal angefeilten Fläche der Reiterstiften mit einer Schraube und Langloch gewahrt. Der letzte Reiter trägt einen U-förmigen Bügel aus starkem Messingblech, worin unten das Prisma P_1 und oben H_1 eingesetzt sind (siehe Nebenfigur). P_1 sitzt in einer eigenen Fassung, die mit vier Schrauben in der Gabel befestigt ist und so durch entsprechendes Anziehen und Lüften derselben eine Drehung um die optische Achse und eine kleine Querverschiebung ermöglicht. Ausserdem ist das an der Rückseite und den Seitenflächen mit Zinkblech umkleidete Prisma noch durch zwei Schrauben in der Höhe verstellbar und um die Querachse schwenkbar. Der darübersitzende halbe Achromat ist in ein entsprechend ausgedrehtes Messingstück als Fassung gekittet und kann mit den zwei Schrauben in den Langlöchern der Gabel in seiner Achse verschoben werden. Das Prisma P_2 nebst Halbachromaten sitzt an dem oben erwähnten Bügel. Auch hier ist durch die Art der Befestigung eine Reihe von Justiermöglichkeiten gegeben. Der Messingarm M, der den Prismenträger mit dem Bügel verbindet, gestattet infolge des Langloches ausreichende Vertikalverschiebung. Das Prisma selbst ist wie P_3 und P_4 um eine Querachse verdrehbar.

Neben der einmaligen Justierung, die alle Teile betrifft und deren Ausführung einige Zeit in Anspruch nehmen kann, sind eine Reihe von Bewegungsmöglichkeiten vorgesehen, die bei jeder oder fast bei jeder Aufnahme durchzuführen sind. Sie betreffen alle die Lage der Platte oder die Lage der Spaltbilder auf der Platte. Dazu gehört zunächst eine Feinverdrehbarkeit von P_2 um die horizontale optische Achse, an der auch H_2 teilnimmt und die es gestattet, das eine Spaltbild senkrecht zu seiner Längsausdehnung zu verschieben. Damit kann man eine eventuelle Parallelverrückung der Spektren gegeneinander korrigieren. Dies wird so erreicht, dass um das untere Ende des Bügels B eine Gabel greift, die mit dem Prismenträger fest verbunden ist, vorn eine randrierte Schraube (S_2) und hinten eine Feder trägt, die sich beide an den Bügel legen. Durch Anziehen der Schraube wird der Prismenhälter um S_3 als Achse gedreht. Die Platte wird mit Federn an einen Holzrahmen gepresst, der seitlich verschiebbar im oberen Winkeleisenrahmen des Z-förmigen Schlittens liegt (in der Figur weggelassen). Er ist durch drei Fussschrauben etwas vertikal verstellbar und verdrehbar. An der linken vorderen Seite steht eine Nase gegen die Innenseite der Vorderfläche des Eisenrahmens. An der rechten Seite ist oben am Holzrahmen eine nach vorn über den Rand des Eisenrahmens vorragende Schraube befestigt, auf der eine randrierte Mutter sitzt, deren vorstehender Rand sich von vorn an das Winkeleisen legt. Ihr gegenüber sorgt innen eine Blattfeder für sicheres Anlegen. Durch Verdrehen dieser Mutter kann also der Holzrahmen um die linke vordere Ecke gedreht werden. Das Aufnahmeblatt ist auf eine Holzplatte aufgespannt, die im unteren Rahmen des Schlittens liegt. Zwei Federn sorgen dafür, dass sie immer wieder an der gleichen Stelle (mit zwei Kanten anliegend) eingesetzt wird.

Der Messvorgang gestaltet sich folgendermassen. Nach Aufnahme und Entwicklung der Platte (Standentwicklung, 10 Minuten) werden zunächst auf allen Spektren Wellenlängenmarken angebracht. Als solche dienen eingeritzte Striche im schmalen dunklen Teil zwischen den Aluminiumlinien 3082 und 3092·7 Å, die im Unterwasserfunken-Spektrum scharf in Absorption (auf der Platte weiss) erscheinen. Ein so eingeritzter Strich ist leichter im Photometer einzustellen als eine Linie auf der Platte. Hierauf wird die Platte ins Photometer gebracht, h. d. mit der Schichtseite nach unten auf den Holzrahmen gelegt und durch die vier Federn befestigt. Durch Verschieben und

Verdrehen werden die Spaltbilder symmetrisch zu einem Doppelspektrum gestellt und mit den Wellenlängenmarken auf jedem Spektrum zur Deckung gebracht. Dabei wird die Platte von unten mittels eines ungefähr doppelt vergrössernden Hohlspiegels betrachtet. Wenn man ein Stück weisses Papier oben auf die Platte legt sind die Spektren und die Striche leicht zu erkennen. Man markiert dann zunächst die Wellenlängenmarken indem man die Nadel an zwei Stellen des Aufnahmeblattes, nämlich bei weit nach rechts und weit nach links verschobenem Keil, niederdrückt. Diese zwei Punkte werden durch einen Bleistiftstrich verbunden und diese Linie zum Einstellen aller weiteren Doppelspektren auf die Wellenlängenmarke benutzt.

Die Messung wird, wie gesagt, durch Einstellen der Keilblende bis zum Galvanometerausschlag 0 durchgeführt. Dabei ist von Zeit zu Zeit die Nullstellung des Instrumentes nach Abdecken des Spaltes an einer Schraube am Fernrohr zu korrigieren. Aus den Kurven der sechs Doppelspektren kann man dann mit Hilfe einer Frequenzeichkurve des Spektrographen in der oben geschilderten Weise punktweise die endgültige Absorptionskurve konstruieren. Die Frequenzbestimmung erfolgt in der Weise, dass man den Abstand zwischen der Ordinate des gerade betrachteten Punktes und der Wellenlängenmarke in den Zirkel nimmt und die Stelle der Eichkurve sucht, die denselben Abstand von der als Ordinate eingezeichneten Linie 3087 Å oder 32400 cm^{-1} hat.

Fehlerdiskussion.

Zum Vergleich der hier dargestellten Methode mit anderen dient Fig. 3. Die dort dargestellte Kurve stammt von G. Rössler[1]), der Kaliumchromat in alkalischer Lösung nach verschiedenen photographischen Methoden gemessen hat. Die ausgezogene Linie wurde mit Werten aus Rösslers Tabelle konstruiert (Kreuze) und ausserdem wurden einige Werte von Halban zur Ergänzung herangezogen. Diese letzteren Punkte (Ringe) wurden auch aus Rösslers Tabellen entnommen und als λ-Wert die dort interpolierte Zahl eingesetzt.

Die Dreiecke in der Figur sind die vom Verfasser gemessenen Werte; die auf den horizontalen Linien liegenden Punkte *a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *g*, *i*, *k*, *p*, *q*, *r*, *t* und *v* sind direkt als Schnittpunkte von Intensitätsmarke und Nullinie gewonnen und die Punkte *e*, *h*, *s* und *u* durch

[1]) G. Rössler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2608. 1926.

Interpolation gefunden. In diesem Beispiel ist die ungünstige Lage der Intensitätsmarken dadurch erklärt, dass die Sektoren für späteres Arbeiten so abgeglichen sind, dass sie in der Extinktionskurve ungefähr gleichen Vertikalabständen entsprechen. In der log E-Kurve rücken sie dann natürlich hinauf und zusammen.

Für die Punkte l, m, n, o waren die Interpolationsbedingungen schlecht. Ein so tief liegendes Gebiet hat aber vom chemischen Standpunkt wenig Interesse. Um für die Figur die Vollständigkeit zu erreichen, wurde die Lösung nochmals mit der doppelten Schicht-

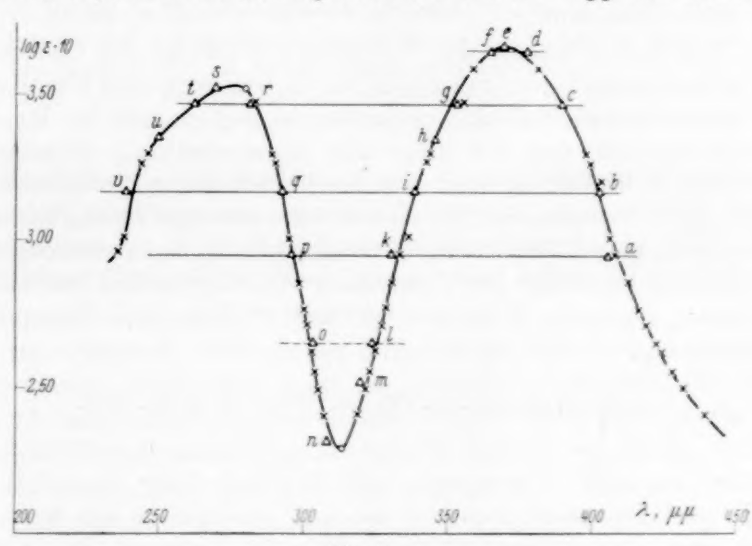


Fig. 3.

dicke aufgenommen und die Punkte o und e direkt und m und n durch Interpolation bestimmt.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit Rösslers Kurve eine recht gute. Wenn man sie mit der Übereinstimmung der verschiedenen Methoden bei Rössler vergleicht, muss man bedenken, dass dort immer an derselben Lösung von demselben Beobachter gemessen wurde. Erfahrungsgemäss sind dann die Werte viel besser vergleichbar, als wenn man, wie dies z. B. vom Verfasser für KNO_3 durchgeführt wurde, Werte aus verschiedenen Arbeiten zusammenstellt.

Die Werte sind in sich bis auf 1 bis 2% reproduzierbar. Die absolute Genauigkeit dürfte ungefähr 3 bis 4% betragen. In flachen

Teilen der Kurve ist die hier geschilderte Methode den üblichen Verfahren des Aufsuchens von Punkten gleicher Schwärzung bestimmt überlegen. Bei sehr spitzen steilen Banden wird die Ausmessung ziemlich mühsam. Das auch dann gute Werte herauskommen können, zeigen Vergleiche an Perylenderivaten die im sichtbaren Teil von A. Dadieu[1]) gemessen wurden. Sehr scharfe Maxima werden wohl durch den relativ breiten Photometerspalt (0·2 mm) etwas abgeflacht erscheinen, doch ist solchen Formen auch mit anderen Methoden schwer beizukommen und es bleibt nur die zeitraubende Ausmessung im Mikrophotometer.

Jedenfalls erscheint das Verfahren für Zwecke der chemischen Konstitutionsprobleme brauchbar. Die Vorteile gegenüber den anderen photographischen Methoden sind: Genaue Bestimmung der Maxima, Unabhängigkeit von der Lage der Bezugsspektren, vorteilhaftes Arbeiten in flachen Gebieten und die Vorteile einer kontinuierlichen Lichtquelle, die besonders bei schmalen Banden zur Geltung kommen. Dem steht gegenüber: Geringere Genauigkeit an den steilen Kurvenstellen und gegenüber der Verwendung von Lichtquellen mit Linienspektren geringere Sicherheit in der Wellenlängen- (Frequenz-) bestimmung.

[1]) A. Dadieu, Z. physikal. Ch. **135**, 347. 1928. (B) **2**, 253. 1929.

Dipolmessungen an Benzolderivaten. II.

Einige Aminoabkömmlinge.

Von

L. Tiganik.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 31.)

Es werden 16 Dipolmomentwerte mitgeteilt. Der Richtungssinn des NH_2-Gruppenmomentes erweist sich in allen Fällen als gleich dem der Methylgruppe. Ein Ausdruck für das Gesamtmoment eines Dipolmoleküls mit zwei freien Rotationen kommt zur Verwendung; mit diesem wird die Neigung des Dipolmomentes der NH_2-Gruppe gegen die Bindungsvalenz auf etwa 40° abgeschätzt.

In der ersten Abhandlung dieser Serie[1]) behandelten wir nur Benzolabkömmlinge mit „regulären" Gruppen, d. h. solche, deren Gruppenmoment in die Richtung der bindenden Valenz fällt. Die einfachsten Vertreter regulärer Gruppen sind neben Wasserstoff die Halogen-, Methyl- und Nitrogruppen.

Das elektrische Moment der NH_2-Gruppe fällt nicht in die Bindungsvalenz; daher wird es als ein „schiefes" bezeichnet. Bei den folgend behandelten Aminobenzolen versagt daher das klassische Vektoradditivitätsgesetz von THOMSON[2]), ähnlich wie in den Fällen mit Hydroxyl-, Methoxyl- und Äthoxylgruppen[3]). Während letztere Fälle auf den gewinkelten Bau der O-Gruppe zurückzuführen sind, erklärt sich das schiefe Moment der NH_2-Gruppe durch den pyramidalen Bau des Ammoniakmoleküls, wie er aus Stabilitätsbetrachtungen[4]) und Absorptionsbandenanalyse[5]) gefolgert wurde.

Dipolmomentuntersuchungen an Aminobenzolen, die meist neueren Datums sind, brachten kurzgefasst folgendes: Es zeigten sich Inkonsequenzen, die teils verschieden, teils überhaupt nicht gedeutet werden. Wenn auch der NH_2-Gruppe ein schiefes Moment ureigen

---

[1]) L. TIGANIK, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931. [2]) J. J. THOMSON, Phil. Mag. **46**, 513. 1923. [3]) Vgl. z. B. A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Physikal. Z. **30**, 792. 1929, wo weitere Literatur verzeichnet. [4]) P. DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig 1929. [5]) R. M. BADGER und R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 333. 1929, ref. R. MECKE, Physikal. Z. **30**, 907. 1929. R. M. BADGER und C. H. CARTWRIGHT, Physic. Rev. **33**, 692. 1929; vgl. auch: J. W. ELLIS, Physic. Rev. **35**, 395. 1930; R. M. BADGER, Physic. Rev. **35**, 1038. 1930.

ist, kann dieses, wie HASSEL und NÆSHAGEN[1]) feststellten, zuweilen in die Benzolebene zu liegen kommen. Die dem Organiker geläufige Tatsache, dass die Amino- neben der Methylgruppe positiv ist, stellten FOGELBERG und WILLIAMS[2]) in Frage an Hand des Ganges der Momente der Toluidine; sie meinen, dass der NH_2-Gruppe, ähnlich wie der Hydroxyl-, Methoxyl- usw.-Gruppe, kein bestimmter elektrischer Charakter zuzuschreiben sei. Auch die Erklärung des Wertes des Moments von *m*-Phenylendiamin schien noch umständlich[2]).

Will man die Dipolmomente aromatischer Amine auf das Benzolproblem anwenden, wären meines Erachtens verschieden alkylierte Amine, wie sie z. B. von WEISSBERGER und SÄNGEWALD[3]) untersucht wurden, vorerst anzuschliessen bzw. die ganze Untersuchung mit der gleichen Gruppe auszuführen, denn die Form der N-Pyramide ist durch die Polarisation des N-Atoms bedingt, d. h. die Winkel der Pyramide werden mit den an das Zentralatom gebundenen Atomen oder Gruppen variieren[4]). Bereits WILLIAMS und FOGELBERG[5]) weisen darauf hin, dass man prinzipiell keine Schlüsse aus dem Gang der methylierten Verbindungen auf den Gang der unmethylierten Grundkörper ziehen darf.

Wenn man der OH-Gruppe bzw. den Alkoxylgruppen einen ausgesprochenen Ladungssinn abspricht, so ist dieses plausibel, da hier das Moment nahezu senkrecht auf der Benzolkernebene stehen dürfte. Auf Grund meiner im folgenden mitgeteilten Messungen verhält sich die NH_2-Gruppe im Gegensatz zu FOGELBERG und WILLIAMS[2]) nicht ähnlich: das Moment der NH_2-Gruppe behält in allen Fällen den Richtungssinn desjenigen der Methylgruppe; es wäre daher interessant zu versuchen den Winkel zwischen der Valenzrichtung und dem Moment hier erstmalig, wenn auch schätzungsweise, zu fassen.

Um alle verfügbaren Messungen zur Berechnung heranziehen zu können, müssen wir einen allgemeinen Ausdruck für das Gesamtmoment eines Dipolmoleküls mit zwei rotierenden „schiefen" Gruppen ableiten. Indem wir die Gruppenmomente als konstant ansehen, eine Deformation der Liganden in Abrede stellen, vollkommen freie Rota-

---

[1]) O. HASSEL und E. NÆSHAGEN, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 79. 1931. [2]) J. M. FOGELBERG und J. W. WILLIAMS, Physikal. Z. **32**, 27. 1931. [3]) A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 237. 1929. [4]) Vgl. z. B. O. STEIGER, Helv. phys. Acta **3**, 161. 1930, Physikal. Z. **32**, 425. 1931. [5]) J. W. WILLIAMS und J. M. FOGELBERG, Physikal. Z. **31**, 363. 1930.

tion postulieren und auf die Fassung der von EUCKEN und MEYER[1]) definierten Drehungspolarisation verzichten, leitet sich ein solcher Ausdruck in elementarer Form wie folgt ab:

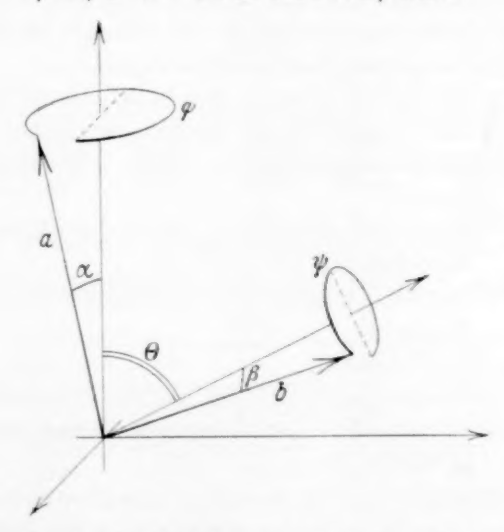
Unter der Annahme der Additivität der Polarisation, gemäss ihrer Definition, setzt sich das Quadrat des Dipolmomentes eines Dipolgemisches additiv aus den Dipolmomentquadraten der Komponenten zusammen.

Wenn zwei Vektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ (unter den Winkeln α und β um zwei sich unter dem Winkel Θ schneidenden Achsen) als vollkommen frei rotierend gedacht werden können, so ist das Quadrat des resultierenden gemittelten Vektors gleich

$$\frac{1}{4\pi^2}\oint_\varphi\oint_\psi (\mathfrak{a}+\mathfrak{b})^2\, d_\varphi\, d_\psi\,. \tag{1}$$

Hieraus ergibt sich das wahrscheinlichste Dipolmoment μ bei unbehinderter Rotation der beiden Teildipolmomente a und b mit der in der Figur gegebenen Winkelbezeichnung zu

$$\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + 2\,ab\,\cos\alpha\,\cos\beta\,\cos\Theta}\,. \tag{2}$$



Dieser Ausdruck deckt sich, spezialisiert, mit den Formeln von WILLIAMS[2]) und SACK[3]), birgt aber auch deren Schwächen. Wir wollen

[1]) A. EUCKEN und L. MEYER, Physikal. Z. **30**, 397. 1929. [2]) J. W. WILLIAMS, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 75. 1928. Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **20**, Heft 5, 1930. [3]) H. SACK, Ergebn. d. exakt. Naturw. **8**, 307. 1929.

ihn bei der Diskussion der Messergebnisse anwenden, im Auge behaltend, dass er nur bedingten Wert hat, und wohl weniger wegen der Nichtberücksichtigung der Rotationsbehinderung (in der *m*- und *p*-Lage), als wegen der Vernachlässigung der induzierten Momente im Sinne SMALLWOOD-HERZFELDS[1]). Da die Elektronenpolarisation der NH_2-Gruppe in die Grössenordnung derjenigen der CH_3-, Cl- und NO_2-Gruppe fällt, dürfte hier der „Orthoeffekt" im selben Masse zur Geltung kommen wie bei der „primitiven" vektoriellen Addition. Eine allgemeine exakte Behandlung des Problems dürfte meines Erachtens erst dann einsetzen, wenn die Frage der Wechselwirkung „positiver" und „negativer" Dipolmomente, die ich bei den chlorierten, bromierten und nitrierten Toluolen[2]) anschnitt, geklärt ist[3]).

Indem ich in Einzelheiten der Messungsausführung und der Berechnung der Resultate auf die erste Abhandlung[1]) verweise, gebe ich wiederholend die benutzten Symbole in folgender Tabelle wieder:

ε = Dielektrizitätskonstante,
ϱ = Dichte,
P = Molekularpolarisation des gelösten Stoffes,
$\overline{P}$ = Gesamtpolarisation der Lösung,
P_∞ = aus dem P, *m*-Gang graphisch extrapolierte Polarisation des gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung,
P_E = Elektronenpolarisation bzw. Verschiebungspolarisation,
P_E (add) = Elektronenpolarisation, gleich der additiv gefundenen Molrefraktion für *Na*-Licht,
P_E (L.B.) = LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommene Molrefraktion für *Na*-Licht,
μ = Dipolmoment,
μ_D = Dipolmoment, bezogen auf die Natrium-*D*-Linie,
Molproz. = die mit 100 multiplizierte Molarität (*m*) der Lösung an Gelöstem.

10^{-18} elektrostat. Einh. ist bei allen Dipolmomentangaben fortgelassen.

---

[1]) H. M. SMALLWOOD und K. F. HERZFELD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1919. 1930.
[2]) L. TIGANIK, Z. physikal. Ch. (B), **13**, 425. 1931. [3]) Soviel ich aus dem eben in Bearbeitung befindlichen Material ersehen kann, ist (in ähnlichen Fällen) ein Induktionseffekt vorhanden, nur dass er wesentlich klein ist. Die Verhältnisse scheinen komplizierter zu sein, als vorauszusehen war.

Messungen.

Als Lösungsmittel diente Benzol; gearbeitet wurde meist bei 20° C.

Anilin. 20° C.

Ein Kahlbaumsches Präparat, mit *Zn*-Staub in einer CO_2-Atmosphäre mehrmals destilliert.

Molproz.	ϱ	ε	$\bar{P}$	P
0·0000	0·8780$_5$	2·2825	26·619	—
0·5669	0·8789	2·3031	26·919	79·6
1·0053	0·8796	2·3191	27·151	79·5
2·1431	0·8814	2·3609	27·746	79·2
4·1411	0·8846	2·4352	28·779	78·8
				79·7

P_E (L. B.) = 30·6 und P_∞ = 79·7 ergeben ein Moment μ_D = **1·52**.

Literaturwerte: μ = 1·51[1]), 1·55[2]), 1·60[3]).

o-Phenylendiamin.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *o*-Nitranilin nach Hübner[4]) hergestellt. Trotz etwa zwölfmaliger Kristallisation aus Alkohol und Chloroform mit und ohne Kohle behielt es einen Stich ins glimmerartig Gelb-Graue.

20° C.

Molproz.	ϱ	ε	$\bar{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·6106	0·8799	2·3039	26·936	78·8
1·0995	0·8812	2·3209	27·189	78·6
				79·0

P_∞ = 79·0 und P_E(add) = 35·0 ergeben ein Moment μ_D = **1·44**.

Aus Löslichkeitsgründen wurde noch bei 30° C gemessen.

30 °C.

Molproz.	ϱ	ε	$\bar{P}$	P
0·0000	0·8674	2·2605	26·621	—
0·6106	0·8692	2·2808	26·930	77·3
1·0995	0·8706	2·2971	27·175	77·1
2·0521	0·8733	2·3287	27·648	76·7
				77·5

P_∞ = 77·5 und P_E(add) = 35·0 ergeben ein Moment μ_D = **1·44**.

Williams und Fogelberg[5]) fanden den Wert μ = 1·45.

[1]) K. Hojendahl, „Studies of Dipole Moment", Kopenhagen 1928; ref. Physikal. Z. **30**, 391. 1929. [2]) O. Hassel u. A. H. Uhl, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 187. 1930. [3]) J. Estermann, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 134. 1928. [4]) H. Hübner, Lieb. Ann. **209**, 361. 1881. [5]) J. W. Williams und J. M. Fogelberg, Physikal. Z. **31**, 363. 1930.

Noch möchte ich erwähnen, dass nach einer Molekulargewichtsbestimmung seitens Herrn H. Konts das *o*-Phenylendiamin in Benzol nicht merklich assoziert ist.

m-Phenylendiamin. 20° C.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *m*-Nitranilin hergestellt. Durch vielmalige Kristallisation gereinigt, wurde es doch nicht ganz farblos, sondern behielt einen Stich ins Bläulich-Graue.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8789	2·2825	26·594	—
0·6115	0·8807	2·3138	27·053	101·8
1·1147	0·8823	2·3397	27·425	101·2
1·5448	0·8836	2·3616	27·738	100·7
				102·5

Mit $P_\infty = 102·5$ und $P_E(\text{add}) = 35·0$ erhalten wir ein Moment $\mu_D = \mathbf{1·79}$.

Williams und Fogelberg[1]) kommen zum Wert $\mu = 1·8$, der in einer referierten Arbeit[2]) zu 1·79 wird.

p-Phenylendiamin. 40° C.

War ein Kahlbaumsches Präparat, das durch Sublimation und Kristallisation gereinigt, vollkommen farblos zur Messung kam.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8567	2·2384	26·618	—
0·3702	0·8579	2·2522	26·829	83·5
0·5126	0·8584	2·2578	26·912	84·1
0·7274	0·8590	2·2660	27·039	84·5
				83·0

Auffällig, dass P mit der Konzentration steigt.

Mit $P_\infty = 83$ und $P_E(\text{add}) = 35$ haben wir das Moment $\mu_D = \mathbf{1·56}$.

Williams und Fogelberg[1]) nennen $\mu = 1·5$, das in einer späteren referierenden Arbeit[2]) den Wert 1·58 annimmt. Ein früherer Wert $\mu = < 0·3$ von Williams[3]) ist sicher verfehlt.

o-Toluidin. 20° C.

War ein Kahlbaumsches Präparat; nach der Oxalsäuremethode gereinigt; in CO_2 fraktioniert.

---

[1]) J. W. Williams u. J. M. Fogelberg, Physikal. Z. **31**, 363. 1930. [2]) J. M. Fogelberg u. J. W. Williams, Physikal. Z. **32**, 27. 1931. [3]) J. W. Williams, Physikal. Z. **29**, 683. 1928.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·5173	0·8788	2·3024	26·935	87·9
1·0304	0·8796	2·3222	27·247	87·7
2·0581	0·8812	2·3620	27·867	87·3
4·0656	0·8842	2·4400	29·061	86·7
				88·1

P_E(L. B.) = 35·4 und P_∞ = 88·1 ergeben ein Moment μ_D = **1·58**.

Literaturwert: μ = 1·44[1]).

m-Toluidin. 20° C.

Ein Kahlbaumsches Präparat, in CO_2 fraktioniert.

Molproz.	ϱ	ε	P	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·5240	0·8788	2·2993	26·892	78·9
0·9940	0·8794	2·3144	27·137	78·9
2·0132	0·8808	2·3474	27·668	78·8
4·0156	0·8836	2·4131	28·706	78·6
				78·9

P_∞ = 78·9 ergibt mit P_E(L. B.) = 35·3 ein Moment μ_D = **1·44**.

Literaturwert: μ = 1·57[1]).

p-Toluidin. 20° C.

Ein Kahlbaumsches Präparat „für wissenschaftliche Zwecke"; aus Ligroin kristallisiert.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·5099	0·8788	2·2962	26·846	71·4
1·0437	0·8795	2·3106	27·085	71·4
2·0099	0·8808	2·3369	27·517	71·4
4·1983	0·8839	2·3970	28·492	71·3
				71·5

P_∞ = 71·5 und P_E(add) = 35·2 ergeben ein Moment μ_D = **1·31**.

Literaturwert: μ = 1·65[1]).

---

[1]) J. M. Fogelberg und J. W. Williams, Physikal. Z. **32**, 27. 1931, nach Daten von I. J. Cartwright.

o-Chloranilin. 20° C.

Ein „Kahlbaum"-Präparat.

Molproz.	ϱ	ε	$\bar{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·5307	0·8803	2·3083	27·014	101·2
1·0246	0·8830	2·3322	27·379	100·9
2·0214	0·8864	2·3804	28·104	100·1
4·1417	0·8951	2·4830	29·601	98·7
				101·6

P_E(L. B.) = 35·5; dieser Wert ergibt mit P_∞ = 101·6 ein Moment μ_D = **1·77**.

Literaturdaten: μ = 1·81[1]) und 1·84)[2].

m-Chloranilin. 20° C.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *m*-Chlornitrobenzol hergestellt.

Molproz.	ϱ	ε	$\bar{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·5674	0·8804	2·3426	27·506	183·1
1·0487	0·8824	2·3934	28·238	181·2
1·3692	0·8837	2·4272	28·718	180·0
4·1009	0·8950	2·7165	32·561	171·6
				185·0

P_∞ = 185 und P_E(L. B.) = 35·6 ergeben ein Moment μ_D = **2·66**.

Literaturwerte: μ = 2·70[1]) und 2·91[2]).

p-Chloranilin. 20° C.

War ein Präparat „Kahlbaum"; wiederholt aus Benzol kristallisiert.

Molproz.	ϱ	ε	$\bar{P}$	P
0·0000	$0·8781_0$	2·2825	26·618	—
0·5130	0·8802	2·3504	27·613	220·7
1·0038	0·8823	2·4152	28·534	217·5
2·0177	0·8865	2·5492	30·365	212·3
4·2058	0·8956	2·8382	33·992	201·9
				223·0

P_∞ = 223 und P_E(add) = 36 ergeben ein Moment μ_D = **2·97**.

Literaturwerte: μ = 2·93[3]) und 3·00[2]).

[1]) O. Hassel und E. Næshagen, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 79. 1931. [2]) J. M. Fogelberg und J. W. Williams, Physikal. Z. **32**, 27. 1931. [3]) A. E. Eide und O. Hassel, Tidsskr. for Kjemi og Bergvesen **10**, 93. 1930. O. Hassel, Z. Elektrochem. **36**, 735. 1930.

o-Bromanilin. 20° C.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *o*-Bromnitrobenzol mit $Sn + HCl$ hergestellt. Fraktioniert, kristallisiert und wieder im Vakuum destilliert.

Molproz.	ϱ	ε	$\bar{P}$	P
0·0000	0·8789$_0$	2·2825	26·594	—
0·5609	0·8837	2·3103	27·028	104·1
0·9270	0·8869	2·3284	27·309	103·8
2·0702	0·8967	2·3849	28·174	103·0
4·1861	0·9149	2·4894	29·727	101·4
				104·4

$P_\infty = 104·4$ und $P_E(\text{add}) = 38·4$ ergeben ein Moment $\mu_D =$ **1·77**.

m-Bromanilin. 20° C.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *m*-Bromnitrobenzol mit $Sn + HCl$ hergestellt; durch wiederholtes Fraktionieren im Vakuum gereinigt.

Molproz.	ϱ	ε	$\bar{P}$	P
0·0000	0·8781$_0$	2·2825	26·618	—
0·5550	0·8827	2·3411	27·496	184·9
1·2018	0·8882	2·4092	28·490	182·4
2·1520	0·8962	2·5091	29·902	179·3
4·1714	0·9131	2·7208	32·721	172·9
				187·0

$P_\infty = 187$ und $P_E(\text{L. B.}) = 38·6$ ergeben ein Moment $\mu_D =$ **2·65**.

p-Bromanilin. 20° C.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *p*-Bromnitrobenzol mit $Sn + HCl$ hergestellt.

Molproz.	ϱ	ε	$\bar{P}$	P
0·0000	0·8789$_0$	2·2825	26·594	—
0·5772	0·8840	2·3602	27·735	224·3
1·0533	0·8881	2·4244	28·650	221·8
2·4100	0·9000	2·6067	31·122	214·5
4·1834	0·9154	2·8449	34·101	206·1
				227·5

$P_\infty = 227·5$ und $P_E(\text{add}) = 38·6$ ergeben ein Moment $\mu_D =$ **2·99**.

o-Nitranilin. 20° C.

War ein Kahlbaumsches Präparat, durch Kristallisation gereinigt.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	$0·8786_0$	2·2825	26·603	—
0·5374	0·8814	2·4283	28·677	412·6
1·0023	0·8839	2·5571	30·403	405·7
2·0556	0·8895	2·8622	34·137	393·1
4·1821	0·9008	3·5195	40·819	366·5
				419·0

$P_\infty = 419$ und $P_E(\text{add}) = 37$ ergeben ein Moment $\mu_D = \mathbf{4·25}$.

Højendahl[1]) fand $\mu = 4·45$.

m-Nitranilin. 40° C.

Ein Kahlbaumsches Präparat, durch Kristallisation gereinigt.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	$0·8569_3$	2·2370	26·590	—
0·5439	0·8599	2·4135	29·190	504·6
1·2710	0·8639	2·6496	32·365	481·0
2·2071	0·8680	2·8957	35·360	459·2
				520

$P_\infty = 520$ und $P_E(\text{add}) = 37$ ergeben ein Moment $\mu_D = \mathbf{4·94}$.

Højendahl[1]) fand den Wert 4·72.

p-Nitranilin. 70° C.

Ein Kahlbaumsches Präparat, durch Kristallisation gereinigt.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8253	2·175	28·615	—
0·2577	0·8266	2·293	28·494	756
0·5304	0·8280	2·420	30·406	741
1·0779	0·8308	2·671	33·884	701
				780

$P_\infty = 780$ und $P_E(\text{add}) = 37$ ergeben ein Moment $\mu_D = \mathbf{6·4}$.

Højendahl[1]) mass den Wert 7·1.

Diskussion.

Zur Übersicht seien die Resultate der Messungen folgend tabellarisch zusammengefasst. Da wir für die Berechnungen noch einiger

[1]) K. Højendahl, „Studies of Dipole Moment“, Kopenhagen 1928; ref. Physikal. Z. **30**, 391. 1929.

weiterer, früher[1]) mitgeteilter Dipolwerte bedürfen, seien diese anhangsweise beigefügt.

NH_2	
Anilin	μ = 1·52
NH_2, NH_2	
o-Phenylendiamin	1·44
m-Phenylendiamin	1·79
p-Phenylendiamin	1·56
CH_3, NH_2	
o-Toluidin	1·58
m-Toluidin	1·44
p-Toluidin	1·31
Cl, NH_2	
o-Chloranilin	1·77
m-Chloranilin	2·66
p-Chloranilin	2·97

Br, NH_2	
o-Bromanilin	μ = 1·77
m-Bromanilin	2·65
p-Bromanilin	2·99
NO_2, NH_2	
o-Nitranilin	4·25
m-Nitranilin	4·94
p-Nitranilin	6·4
Früher	
Toluol	0·39
Chlorbenzol	1·56
Brombenzol	1·53
Nitrobenzol	3·97

Stellen wir die korrespondierenden beobachteten Dipolmomente nebeneinander und fügen diesen eingeklammert die unter den üblichen Winkeln 60°, 120° und 180°, entsprechend der Ortho-, Meta- und Paralage, durch plane Addition der Grundvektoren berechneten Werte bei, so ergibt sich folgende Tabelle:

Liganden / in der	+ + NH_2, NH_2	+ + CH_3, NH_2	− + Cl, NH_2	− + Br, NH_2	− + NO_2, NH_2
Ortho-Lage	1·44 (2·63)	1·58 (1·74)	1·77 (1·54)	1·77 (1·53)	4·25 (3·47)
Meta-Lage	1·79 (1·52)	1·44 (1·37)	2·66 (2·67)	2·65 (2·64)	4·94 (4·91)
Para-Lage	1·56 (0)	1·31 (1·15)	2·97 (3·08)	2·99 (3·05)	6·4 (5·5)

Auffällig ist die Übereinstimmung der Dipolmomente der Chlor- und Bromaniline.

Sieht man von den Phenylendiaminen ab, so erweckt ein flüchtiger Überblick der Tabelle den Eindruck eines durchaus „normalen" Verhaltens der NH_2-Gruppe, d. h. ihr Dipolmoment scheint mit der CH_3-Gruppe gleichsinnig gerichtet zu sein und in die Bindungsvalenz zu fallen; die „theoretischen" eingeklammerten Werte wären nur nach

[1]) L. Tiganik, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931.

Smallwood-Herzfeld zu korrigieren und fielen dann erwartungsgemäss mit den beobachteten Werten zusammen.

Dass dieses „normale“ Verhalten der NH_2-Gruppe gewissermassen vorgetäuscht ist, ergibt sich an Hand folgender Betrachtung.

Schreiben wir unsere oben abgeleitete Formel (2) in einer bequemeren Form hin.

Wenn ein Dipolmoment b in die Bindungsvalenzrichtung fällt, das andere, a, mit diesem den Winkel α einschliesst, so ist das resultierende Moment:

$$\mu_{\text{ortho}} = \sqrt{a^2 + b^2 + ab\cos\alpha} \qquad a = \text{„schief“},$$
$$\mu_{\text{meta}} = \sqrt{a^2 + b^2 - ab\cos\alpha} \qquad \measuredangle\, \alpha;\; b = \text{regulär}^{1)}.$$
$$\mu_{\text{para}} = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab\cos\alpha}.$$

Sind beide „schiefen“ Dipolmomente gleich, so ist:

$$\mu_{\text{ortho}} = a\sqrt{2 + \cos^2\alpha} \qquad \text{Zwei gleiche}$$
$$\mu_{\text{meta}} = a\sqrt{2 - \cos^2\alpha} \qquad \text{„schiefe“ Gruppen.}$$
$$\mu_{\text{para}} = a\sin\alpha\sqrt{2}.$$

Berechnen wir aus den angeführten Daten der Meta- und Paraverbindungen den Winkel α, den das Gruppenmoment NH_2 mit der Bindungsrichtung bildet, so ergibt sich:

	α		α
m-Phenylendiamin[2]	38·5°	*p*-Chloranilin	31°
p-Phenylendiamin	46·5°	*m*-Bromanilin	—
m-Toluidin	49°	*p*-Bromanilin	23°
p-Tholuidin	51°	*m*-Nitranilin	—
m-Chloranilin	10·5°	*p*-Nitranilin	—

m-Bromanilin und *m*- und *p*-Nitranilin geben begreiflich imaginäre Winkel. Um aus den erhaltenen Grössen ein einigermassen berechtigtes Mittel zu bilden überlegen wir: 1. dass bei den Toluidinen und Chloranilinen die induzierten Momente der Grössenordnung noch etwa gleich seien, aber entgegengesetzt zur Wirkung kommen dürften; das Mitteln über beide Fälle ist also berechtigt; 2. dass die Messfehler in der Metalage sich zweimal stärker geltend machen als in der Paralage.

---

[1]) Die Formeln gelten für gleichsinnig gerichtete Vektoren; sind diese ungleichsinnig, so sind die Vorzeichen zu berücksichtigen. [2]) Nimmt man an, dass beim Orthophenylendiamin die Rotation (etwa aus sterischen Gründen) ganz gestört ist, so resultiert ein Winkel $\alpha = 32°$.

Indem wir den Paraverbindungen das Gewicht 2, den Metaverbindungen das Gewicht 1 erteilen und über die Phenylendiamine, Toluidine und Chloraniline mitteln, erhalten wir einen Winkel $\alpha = 40°$.

Mit diesem Winkel berechnen sich, umgekehrt, aus den Grundvektoren die folgend zusammengefassten Dipolmomente aller von mir behandelten Anilinabkömmlinge, denen zum Vergleich die beobachteten und eingeklammert die „regulär" berechneten Werte beigegeben sind:

Liganden / in der		NH_2, NH_2	CH_3, NH_2	Cl, NH_2	Br, NH_2	NO_2, NH_2
Ortho-Lage	beobachtet .	1·44 1·04[1]	1·58	1·77	1·77	4·25
	berechnet . .	2·44 (2·63)	1·71 (1·74)	1·71 (1·54)	1·69 (1·53)	3·67 (3·47)
Meta-Lage	beobachtet .	1·79	1·44	2·66	2·65	4·94
	berechnet . .	1·81 (1·52)	1·42 (1·37)	2·56 (2·67)	2·54 (2·64)	4·76 (4·91)
Para-Lage	beobachtet .	1·56	1·31	2·97	2·99	6·4
	berechnet . .	1·38 (0)	1·25 (1·15)	2·89 (3·08)	2·87 (3·05)	5·2 (5·5)

Aus dieser Tabelle kann man folgendes ablesen. Abgesehen von den Metaderivaten mit verschiedensinnig gerichteten Gruppenmomenten ist die Übereinstimmung mit der Beobachtung besser, als bei „planer" Vektoraddition. Meiner Ansicht nach ist diese Verbesserung gewissermassen zufällig und zwar aus folgenden Gründen:

In der Ortholage mit nicht voll erregter Rotation wird der durch sie bedingte Effekt nicht den errechneten erlangen, d. h. durch die Behinderung der Rotation wird das Gesamtmoment mehr oder weniger sich den eingeklammerten Werten nähern, aber der hier besonders starke Induktionseffekt wird wiederum das Gesamtmoment den tatsächlich beobachteten näher führen.

In der Metalage, mit bereits voll erregter Rotation, scheinen wenigstens bei den verschiedensinnigen Gruppenmomenten der Rotations- und der Induktionseffekt sich die Waage zu halten,

während bei den Paraderivaten der Rotationseffekt (abgesehen vom *p*-Phenylendiamin eigentlich ja nur die „Schiefheit") mehr zur Geltung gelangt.

[1]) Berechnet unter der Annahme gänzlicher Abstossung der schiefen Gruppenmomente.

Orthophenylendiamin und Paranitranilin stellen die extremsten Fälle der Rotationsbehinderung und Induktionswirkung dar.

Diese „gekünstelten" Betrachtungen wurden angestellt, um von einer gemeinsamen Plattform die Aminobenzole behandeln zu können. Eine allgemeine exakte Fassung der Induktionswirkungen erscheint zur Zeit noch nicht möglich.

Zusammenfassung.

Es wurden 16 Dipolmomente mitgeteilt.

Es zeigte sich, dass das NH_2-Gruppenmoment stets den Richtungssinn des der Methylgruppe aufweist.

Es wurde ein Ansatz zur Berechnung des Gesamtmoments eines Dipolmoleküls mit zwei beliebigen freien Rotationen gegeben, der ausgewertet zur Anwendung gelangt.

Die Neigung des Dipolmoments der NH_2-Gruppe gegen die Bindungsvalenz wurde auf etwa 40° abgeschätzt. Die mit diesem Winkel berechneten Dipolmomente kommen den tatsächlich beobachteten näher als diejenigen unter planer Addition.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Tartu ausgeführt.

Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. Paris bin ich für das Interesse an der Arbeit und das allseitige Entgegenkommen zu tiefem Dank verpflichtet.

Herrn Dipl.-Chem. H. Konts für seine Mühen an den Präparaten sage ich auch hier meinen besten Dank.

Tartu (Dorpat) Estland, Laboratorium für physikal. Chemie der Universität.
Juli 1931.

Adsorptionserscheinungen an vakuumsublimierten Bariumfluoridschichten und der Aufbau dieser Schichten.

Von

J. H. de Boer.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven-Holland.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 31.)

Aus der Untersuchung der Jodadsorption an dünnen vakuumsublimierten BaF_2-Schichten und dem Vergleich mit den bei CaF_2 erhaltenen Resultaten wird gefolgert, dass die Fluorionen die Aussenseite dieser Schichten bilden. Dies wird durch optische Versuche weiter bestätigt.

§ 1. Einleitung.

Es ist schon früher[1]) von uns beschrieben worden, dass an vakuumsublimierten Salzschichten elektrisch neutrale und dipolfreie Stoffe adsorbiert werden können. Die Ionen der Salzoberfläche induzieren in den aus der Gasphase auf sie treffenden Molekülen oder Atomen elektrische Dipole, welche elektrostatisch angezogen werden. Da eine so gebildete erste adsorbierte Dipolschicht wieder Dipole in neuen Molekülen oder Atomen induzieren kann, ist es möglich, dass sie eine zweite Schicht bindet. Diese kann eventuell eine dritte Schicht adsorbieren usw. Prinzipiell ist also hier eine Adsorption in mehreren Schichten möglich, für die eine Formel für die Adsorptionsisotherme abzuleiten ist[2]), in der zwischen den relativen Dampfdrucken $\frac{p}{p_0}$ und der Zahl der adsorbierten Schichten n ein doppellogarithmischer Zusammenhang besteht:

$$\ln \frac{p}{K_3 p_0} = K_2 \cdot K_1^n .$$

Die drei Konstanten K_1, K_2 und K_3 hängen von der Polarisierbarkeit und Grösse der adsorbierten Moleküle, von der Gitterstruktur und den Gitterabständen der adsorbierenden Salzschicht, sowie von der Temperatur ab (siehe auch § 6).

Sehr verschiedene dipolfreie Atome oder Moleküle können in dieser Weise durch Polarisation an einer Salzoberfläche adsorbiert

---

[1]) J. H. de Boer, Pr. Acad. Amsterdam **31**, 906. 1928. Physica 8, 145. 1928.

[2]) J. H. de Boer und C. Zwikker, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 407. 1929.

werden. Die ersten Versuche wurden damals mit Jod angestellt, wie schon früher beschrieben wurde, aber auch andere Metalloide, z. B. Schwefel, lassen sich ganz vorzüglich an einer Calciumfluoridschicht adsorbieren. Die Alkali- und Erdalkalimetalle andererseits haben ebenfalls stark polarisierbare Atome und werden demzufolge auch sehr stark von einer Salzschicht adsorbiert. Es wurde schon beschrieben[1]) wie man dadurch imstande ist, Alkali- oder Erdalkalimetalle an ganz bestimmten Orten in evakuierten Gefässen zu lokalisieren, was technisch bei der Herstellung von Photozellen angewendet und in anderen Fällen zum Studium besonderer Entladungserscheinungen gebraucht werden kann[2]). Wie schon in den erwähnten Arbeiten ausführlich beschrieben wurde, sind auch die optischen Eigenschaften der adsorbierten Atome durch die Polarisation weitgehend abgeändert. Auf diese Eigenschaften kommen wir in § 8 noch weiter zurück.

Für die Bestimmung von Adsorptionsisothermen eignet sich das Jod noch am besten. Durch die sehr geeigneten Dampfdrucke des Jods bei gewöhnlicher Temperatur hat man hier eine sehr schnelle Einstellung der Adsorptionsgleichgewichte, wodurch nicht nur ein schnelles Arbeiten möglich ist, sondern auch umständliche Massregeln unnötig sind, um Temperaturkonstanz zu erzielen. Weiter ist die quantitative Bestimmung kleiner Jodmengen auch sehr leicht durchführbar. Vor kurzem wurde die Adsorption von Jod an Calciumfluoridschichten ausführlich beschrieben[3]); in dieser Mitteilung werden nun Adsorptionsmessungen von Jod an Bariumfluoridschichten wiedergegeben und mit den bei CaF_2 erhaltenen Resultaten verglichen.

§ 2. Experimentelle Bestimmung und Berechnung der Isotherme.

Das Bariumfluorid wurde durch Fällung von Bariumnitratlösung mit Kaliumfluorid hergestellt. Bariumchlorid darf nicht verwendet werden, da sonst Bariumchlorofluorid, $BaClF$, entsteht. Sowohl die Fällung als auch das Auswaschen des Niederschlages durch Dekantierung, als die Filtrierung und das Trocknen des Salzes wurden bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen, um einer Hydrolyse weitgehend vorzubeugen.

---

[1]) J. H. de Boer und M. C. Teves, Z. Physik **65**, 489. 1930.

[2]) J. H. de Boer und W. de Groot, Z. techn. Phys. **12**, 303. 1931.

[3]) J. H. de Boer und J. Broos, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931.

Das Salz wurde in der bei Calciumfluorid beschriebenen Weise aus alkoholischer Suspension auf Drahtgestelle von Wolframfadenlampen gespritzt. Diese Drahtgestelle werden maschinell eingeschmolzen und in der bei CaF_2 beschriebenen Weise zu einem Apparat vereinigt. Es wird dann evakuiert (Heisspumpen) und das Salz durch elektrische Heizung des Fadensystems nach der Gefässwand sublimiert. Nachdem der Apparat von der Pumpe abgeschmolzen ist, wird Verbindung mit dem Jodbehälter (Durchstosskapillare) hergestellt, worauf direkt die Adsorption einsetzt. Durch geeignete Wahl der Temperatur des Jodbehälters (immer niedriger als Zimmertemperatur) werden bestimmte Joddampfdrucke erzeugt, dann wird nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes eine der Lampen abgeschmolzen, unter einer verdünnten Jodjodkaliumlösung von bekanntem Jodgehalt geöffnet und in der bei Calciumfluorid beschriebenen Weise titriert.

Die Auswertung der experimentellen Resultate geschah auch in derselben Weise wie beim Calciumfluorid. In der mit BRIGGschen Logarithmen geschriebenen und nochmals logarithmierten Form der schon in § 1 genannten Formel:

$$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right) = n \log K_1 + \log(-0{\cdot}434\, K_2)$$

bedeutet n die Anzahl der adsorbierten Schichten. Da wir aber auch hier die Oberflächengrösse der sublimierten Salzschichten nicht kennen, müssen wir wiederum n durch die experimentell gegebene Menge m ersetzen und die drei Konstanten K_3, β und γ der Formel:

$$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right) = m\beta + \gamma$$

wieder bestimmen.

Erst wurde also wieder graphisch ermittelt, welchen Wert man K_3 ungefähr geben muss, um eine gerade Linie zu erhalten, wenn man $\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right)$ gegen m aufträgt. Dann werden die Konstanten β und γ bestimmt, worauf mit der Methode der kleinsten Quadrate in weiterer Näherung wieder K_3, β und γ bestimmt werden.

§ 3. Die Bestimmungen an Bariumfluorid.

Im folgenden werden fünf Messreihen an Bariumfluorid wiedergegeben. Die Menge Fluorid, die auf die Fadensystem der Lampen angebracht worden war und das also nach der Gefässwand sublimiert wurde, wurde jedesmal durch Wägung bestimmt. Wie schon bei

Calciumfluorid bemerkt wurde, sind beim Bespritzen bei einem ziemlich schnellen Rotieren der die Drahtgestelle enthaltenden Scheibe die Mengen, die auf die Drahtgestelle gebracht werden, einander genügend gleich. Die Mengen Bariumfluorid variierten zwischen 1·2 mg und 5·1 mg und sind in den Tabellen angegeben.

Die Temperaturen des Jodbehälters geben die Joddampfdrucke p, die Zimmertemperatur (Temperatur der Salzoberfläche) den Sättigungsdruck p_0. Aus diesen beiden Zahlen sind jedesmal die relativen Dampfdrucke $\frac{p}{p_0}$, die in den Tabellen in der ersten Spalte stehen, ermittelt. Die Zahlen m geben die adsorbierte Menge Jod in μgAtome. Aus den verbrauchten Thiosulfatmengen werden sie berechnet durch Abzug der zur Entfärbung des gleichen Volumens Jodjodkaliumlösung benötigten Menge, Multiplikation mit dem Titer der Thiosulfatlösung ($\sim$ 0·001 norm.) und Subtraktion der im Raum der Lampe anwesenden Menge Joddampf. Wie bei CaF_2 wurde bei jeder Messreihe an zwei Lampen ohne Salz diese letztere Menge kontrolliert.

In der dritten Spalte der Tabellen steht der Wert von $\frac{p}{K_3 p_0}$ mit dem K_3-Wert, den die in § 2 angedeutete Rechnung zuletzt ergeben hat. Die vierte Spalte gibt den zweimal logarithmierten Wert der dritten Spalte. In der fünften Spalte werden dann die berechneten m-Werte gegeben und in der sechsten Spalte endlich stehen die Abweichungen von den experimentell bestimmten m-Werten.

Weiter werden jedesmal die Konstanten K_3, γ und β angegeben, so wie sie aus den experimentellen Daten berechnet sind (und mit welchen also die m-Werte der fünften Spalte erhalten werden).

Tabelle 1. Isotherme I. Menge BaF_2 1·9 mg. Temperatur der BaF_2-Oberfläche 19°.

$\frac{p}{p_0}$	m gefunden μgAtom	$\frac{p}{K_3 p_0}$	$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right)$	m berechnet μgAtom	Δ
0·165	4·4[5]	0·078[5]	+ 0·043	4·5	− 0·0[5]
0·165	4·8	0·078[5]	+ 0·043	—	+ 0·3
0·415	6·4	0·198	− 0·153	6·5	− 0·1
0·415	6·5[5]	0·198	− 0·153	—	+ 0·0[5]
0·527	7·7	0·250	− 0·220	7·2	+ 0·5
0·527	7·0[5]	0·250	− 0·220	—	− 0·1[5]
0·718	7·7	0·341	− 0·331	8·3	− 0·6
0·718	8·2	0·341	− 0·331	—	− 0·1
0·918	9·9	0·436	− 0·444	9·4[5]	+ 0·4[5]
0·918	9·6	0·436	− 0·444	—	+ 0·1[5]

Die drei Konstanten wurden berechnet zu: $K_3 = 2·1$, $\gamma = 0·48^3$, $\beta = -0·098$.

Tabelle 2. Isotherme II. Menge BaF_2 5·1 mg. Temperatur der BaF_2-Oberfläche 17°.

$\frac{p}{p_0}$	m gefunden μgAtom	$\frac{p}{K_3 p_0}$	$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right)$	m berechnet μgAtom	Δ
0·190	7·7	0·081	+ 0·038	8·3	— 0·6
0·190	8·1^{5}	0·081	+ 0·038	—	— 0·1^{5}
0·441	13·4	0·188	— 0·139	11·5^{5}	+ 1·8^{5}
0·441	11·2	0·188	— 0·139	—	— 0·3^{5}
0·606	13·7	0·258	— 0·230	13·2	+ 0·5
0·606	14·2^{5}	0·258	— 0·230	—	+ 1·0^{5}
0·794	14·4	0·338	— 0·327	15·0	— 0·6
0·794	15·3	0·338	— 0·327	—	+ 0·3
0·950	15·7	0·404	— 0·404	16·3^{5}	— 0·6^{5}
0·950	17·2	0·404	— 0·404	—	+ 0·8^{5}

Die drei Konstanten wurden berechnet zu: $K_3 = 2{\cdot}3^{5}$, $\gamma = 0{\cdot}49^{6}$, $\beta = -0{\cdot}055$.

Tabelle 3. Isotherme III. Menge BaF_2 1·2 mg. Temperatur der BaF_2-Oberfläche 19°.

$\frac{p}{p_0}$	m gefunden μgAtom	$\frac{p}{K_3 p_0}$	$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right)$	m berechnet μgAtom	Δ
0·156	2·0^{5}	0·068	+ 0·067	2·1^{5}	— 0·1
0·156	2·2^{5}	0·068	+ 0·067	—	+ 0·1
0·380	3·0^{5}	0·165	— 0·107	3·0^{5}	0
0·380	3·2	0·165	— 0·107	—	+ 0·15
0·646	3·6^{5}	0·281	— 0·259	3·8^{5}	— 0·20
0·646	3·9^{5}	0·281	— 0·259	—	+ 0·10
0·934	4·7^{5}	0·406	— 0·407	4·6^{5}	+ 0·10
0·934	4·5	0·406	— 0·407	—	— 0·15

Die drei Konstanten wurden berechnet zu: $K_3 = 2{\cdot}3$, $\gamma = 0{\cdot}47^{6}$, $\beta = -0{\cdot}19^{0}$.

Tabelle 4. Isotherme IV. Menge BaF_2 2·5 mg. Temperatur der BaF_2-Oberfläche 18·5°.

$\frac{p}{p_0}$	m gefunden μgAtom	$\frac{p}{K_3 p_0}$	$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right)$	m berechnet μgAtom	Δ
0·168	5·7^{5}	0·091	+ 0·017	5·7	+ 0·0^{5}
0·388	7·1	0·210	— 0·169	7·6	— 0·5
0·388	7·7	0·210	— 0·169	—	+ 0·1
0·506	8·4	0·274	— 0·260	8·5^{5}	— 0·1^{5}
0·506	8·7	0·274	— 0·260	—	+ 0·1^{5}
0·813	10·7	0·440	— 0·447	10·4^{5}	+ 0·2^{5}
0·813	10·3	0·440	— 0·447	—	— 0·1^{5}
0·908	11·1	0·491	— 0·510	11·0^{5}	+ 0·0^{5}
0·908	10·8^{5}	0·491	— 0·510	—	— 0·2

Die drei Konstanten wurden berechnet zu: $K_3 = 1{\cdot}8^{5}$, $\gamma = 0{\cdot}57^{5}$, $\beta = -0{\cdot}098$.

Tabelle 5. Isotherme V. Menge BaF_2 5·5 mg. Temperatur der BaF_2-Oberfläche 21·5°.

$\frac{p}{p_0}$	m gefunden μgAtom	$\frac{p}{K_3 p_0}$	$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right)$	m berechnet μgAtom	Δ
0·127	6·3	0·059	+ 0·090	6·7	− 0·4
0·127	7·2	0·059	+ 0·090	—	+ 0·5
0·342	$10{\cdot}9^{5}$	0·159	− 0·097	$10{\cdot}6^{5}$	+ 0·3
0·342	10·5	0·159	− 0·097	—	$-0{\cdot}1^{5}$
0·479	$12{\cdot}2^{5}$	0·222	− 0·184	12·5	$-0{\cdot}2^{5}$
0·479	$12{\cdot}6^{5}$	0·222	− 0·184	—	$+0{\cdot}1^{5}$
0·597	14·2	0·277	− 0·254	14·0	+ 0·2
0·597	14·7	0·277	− 0·254	—	+ 0·7
0·710	$15{\cdot}7^{5}$	0·330	− 0·318	$15{\cdot}3^{5}$	+ 0·4
0·710	$14{\cdot}6^{5}$	0·330	− 0·318	—	− 0·7
0·913	17·4	0·425	− 0·430	17·7	− 0·3
0·913	17·4	0·425	− 0·430	—	− 0·3

Die drei Konstanten wurden berechnet zu: $K_3 = 2{\cdot}1^{5}$, $\gamma = 0{\cdot}40^{4}$, $\beta = -0{\cdot}047$.

§ 4. Die Werte der Konstanten.

Innerhalb der Versuchsfehler lassen sich also die Jodadsorptionsisothermen an vakuumsublimierten Bariumfluoridschichten durch die Formel:

$$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right) = m\beta + \gamma$$

wiedergeben. Dies beweist natürlich noch nicht, dass Adsorption in mehrmolekularen Schichten vorliegt. Zwar wurde die Formel unter dieser Voraussetzung abgeleitet, aber sie enthält drei Konstanten, wodurch eine Anpassung an die experimentellen Werte leicht zu erhalten ist. Infolge der Bedeutung der Konstanten (§ 6) müssen wir nun erwarten, dass bei konstanter Temperatur K_3 und γ für alle Isothermen an Bariumfluoridoberflächen denselben Wert aufweisen. Wie man aus Tabelle 4 sieht, trifft dies ziemlich gut zu, so dass wir für diese Konstanten einfach den Mittelwert nehmen dürfen. Anders ist es bei den β-Werten. Wie schon bei Calciumfluorid[1]) ausführlich beschrieben wurde, ist die Oberfläche der durch Vakuumsublimation erhaltenen Salzschichten von verschiedenen Umständen abhängig. So wird sie um so grösser, je schneller das Salz sublimiert wird und je mehr Salz genommen wird. Das Sublimieren war nun hier bei allen Versuchen möglichst gleichmässig geschehen, so dass nur die verschiedenen Salzmengen für die verschiedenen Oberflächengrössen verantwortlich sind. Der β-Wert ist der Oberflächengrösse umgekehrt

[1]) J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 139. 1931.

proportional und wir sehen denn auch in Tabelle 6, dass mit steigender BaF_2-Menge die β-Werte kleiner werden.

Tabelle 6.

Isothermen-nummer	Temperatur der BaF_2-Oberfläche ° C	Menge BaF_2 mg	K_3	γ	β	β · Menge
III	19	1·2	2·3	$0{\cdot}47^6$	− 0·190	− 0·23
I	19	1·9	2·1	$0{\cdot}48^3$	− 0·098	− 0·19
IV	18·5	2·5	$1{\cdot}8^5$	$0{\cdot}57^5$	− 0·098	$-0{\cdot}24^5$
II	17	5·1	$2{\cdot}3^5$	$0{\cdot}49^6$	− 0·055	− 0·28
V	21·5	5·5	$2{\cdot}1^5$	$0{\cdot}40^4$	− 0·047	− 0·26
		Mittelwerte	$2{\cdot}1^5$	0·48	—	− 0·24

In der letzten Spalte der Tabelle sind die Produkte gebildet aus den β-Werten und den BaF_2-Mengen; aus diesen Zahlen sieht man, dass dieses Produkt in erster Näherung als eine Konstante aufgefasst werden kann. Dies bedeutet, dass bei gleichbleibender Art des Sublimierens die Oberfläche der erhaltenen BaF_2-Schichten den Mengen proportional anwachsen. Man hat hier also eine grosse innere Oberfläche, welche noch frei zugänglich ist für die Gasmoleküle, wie es auch bei den üblichen Adsorptionsmitteln Kohle und Kieselsäure der Fall ist. Vielleicht müssen wir uns die Sache hier so vorstellen, dass die erhaltenen Salzschichten lamellenartig (oder mit Faserstruktur) aufgebaut sind, wobei die Lamellen, welche alle annähernd die gleiche Dicke haben, sich übereinander anlagern so wie die Blätter eines Buches. Natürlich brauchen die Lamellenflächen nicht der Glaswand parallel zu verlaufen; dass sie aber untereinander parallel sind, kann man wohl annehmen. Die ganze Schicht muss aber noch so lose aufgebaut sein, dass die Lamellen praktisch mit ihrer ganzen Oberfläche an der Adsorption teilnehmen können[1]).

Wenn wir mit M die Menge BaF_2 in mg bezeichnen und mit m die adsorbierte Jodmenge in μgAtom, so können wir auf Grund vorstehender Resultate die Gleichung der Adsorptionsisotherme bei Zimmertemperatur schreiben:

$$\log\left(-\log\frac{p}{2{\cdot}1^5\,p_0}\right) = \frac{-0{\cdot}24}{M}\,m + 0{\cdot}48.$$

[1]) Es wäre dieses Bild einigermassen vergleichbar mit der Struktur von Siloxen und Derivaten, wie es aus den schönen Untersuchungen von H. Kautsky (vgl. H. Kautsky, Z. Elektrochem. **32**, 349. 1926), H. Kautsky und E. Gaubatz (Z. anorg. Ch. **191**, 382. 1930) hervorgeht, aber mit dem Unterschied, dass bei Siloxen die Lamellen ein Molekül dick, hier aber einige Moleküle dick sind.

Man kann nun fragen, wie gross die maximale Menge Jod ist, die auf der Oberfläche eines Milligrammes des in dieser Weise sublimierten Bariumfluorids adsorbiert werden kann. Man muss dann einfach $\frac{p}{p_0} = 1$ setzen und erhält:

$$m_{\text{max}} = 4\ \mu\text{gAtom Jod pro mg}\ BaF_2.$$

Dies bedeutet, dass auf 5·7 μ-Mol BaF_2 nicht weniger als 4 μgAtom Jod kommt. Da wir weiter unten (§ 7) zu dem Ergebnis kommen, dass die Adsorption an den negativen Fluorionen, die die Aussenseite der BaF_2-Schicht bilden, stattfindet, bedeutet dies weiter, falls die Jodadsorption monoatomar erfolgen würde, dass von je drei Fluorionen eins sich an der Oberfläche befinden müsste, d. h. dass die Dicke der oben erwähnten Lamellen nur drei Moleküle BaF_2 beträgt[1]). Erfolgt die Adsorption aber in mehreren Schichten, was wir vorläufig noch annehmen wollen, so haben die Lamellen eine entsprechend grössere Dicke.

Dieses Resultat ist natürlich von der Anwendung der für Adsorption an mehreren Schichten abgeleiteten Formel unabhängig, da doch, wenn in Wirklichkeit eine monoatomare Adsorption vorliegt, diese Formel als Interpolationsformel aufgefasst werden kann. Man erhält auch dasselbe Resultat, wenn man für jede Isotherme die maximale Menge Jod berechnet mit den für die betrachtete Isotherme gefundenen Konstanten. In Tabelle 7 sind die Daten vereinigt.

Tabelle 7.

Isothermennummer	Menge BaF_2 mg	Menge BaF_2 μ Mole	Maximale Jodmenge μgAtom	$\frac{\mu\text{ Mole } BaF_2}{\mu\text{gAtom Jod}}$
III	1·2	6·8⁵	4·8	1·43
I	1·9	10·8	9·9⁵	1·09
IV	2·5	14·3	12·0	1·19
II	5·1	29·2	16·8	1·74
V	5·5	31·5	18·8	1·68
			Im Mittel	1·43

[1]) Werden aber die Jodatome zwischen den Fluorionen angelagert (§ 7), so sind, falls wir hier mit einer monoatomaren Adsorption zu tun haben, die Lamellen sechs Moleküle dick.

§ 5. Das Verhalten von CaF_2.

Auch bei Calciumfluorid fanden wir, dass die Oberfläche der Salzschicht um so grösser ist, je mehr Salz sublimiert wurde. Wir können erwarten, dass, wenn das Sublimieren in allen Fällen ganz ähnlich geschieht, auch hier lamellenartig aufgebaute Schichten entstehen werden, wobei die Oberflächen wieder den Gewichtsmengen proportional sind. In Tabelle 8 haben wir einige Daten, CaF_2 betreffend, vereinigt; sie sind der schon erwähnten Mitteilung über Calciumfluorid [1]) entnommen.

Berechnen wir auch hier wieder die maximale Menge Jod, welche jedesmal adsorbiert werden kann, so sieht man, dass diese Menge hier in der Tat auch den Salzmengen proportional ist.

Tabelle 8.

Menge CaF_2 mg	Menge CaF_2 μ Mole	Maximale Jodmenge μgAtom	$\frac{\mu \text{ Mole } CaF_2}{\mu\text{gAtom Jod}}$
0·25	3·2	1·05	3·05
0·33	4·25	1·35	3·15
0·5	6·4	1·9	3·35
0·5	6·4	2·05	3·1
1·0	12·8	4·0	3·2
1·0	12·8	4·55	2·8
1·8	23·1	8·55	2·7
2·7	34·6	9·35	3·7
3·5	44·9	14·3	3·15
4·0	51·3	16·6	3·1
6·0	76·9	22·0	3·5
7·0	89·8	26·7	3·35
		Im Mittel	3·2

Falls die Jodadsorption hier monoatomar erfolgt, bedeutet dies also, dass die Lamellen 6 bis 7 Moleküle dick sind [2]), hat aber die maximale Jodschicht 11 Atome, worauf in der vorigen Mitteilung hingedeutet wurde, so sind die CaF_2-Lamellen ungefähr 70 Moleküle dick.

§ 6. Kurze Ableitung der gebrauchten Formel.

Es sei hier kurz auf die früher gegebene Ableitung [3]) der Formel für die Adsorptionsisotherme eingegangen, damit wir die Bedeutung der verschiedenen Konstanten besprechen können.

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931. [2]) Oder 13 Moleküle, wenn die Jodatome zwischen den Fluorionen angelagert werden. [3]) J. H. de Boer und C. Zwikker, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 407. 1929.

Die Energie φ_n von der Polarisation herrührend, beträgt für ein Atom in der äussersten Schicht:

$$\varphi_n = -\frac{\mu_n^2}{2\alpha} - B\frac{\mu_n^2}{b^3} + C\frac{\mu_{n-1}\mu_n}{c^3}. \tag{1}$$

Der erste Term gibt die Energie, welche anzuwenden ist, um ein Dipolmoment von der Grösse μ_n im betrachteten Atom mit der Polarisierbarkeit α zu erzeugen. Wir haben also jetzt die vom System aufgenommene Energie negativ[1]), die abgegebene positiv gerechnet.

Der zweite Term rührt von der Wechselwirkung mit den Nachbardipolen in derselben Schicht her, b ist der kürzeste wechselseitige Abstand zweier Dipole in dieser Schicht, B eine Summierungskonstante.

Der dritte Term gibt die durch die Anziehung von der darunterliegenden $(n-1)$ten Schicht gewonnene Energie. c ist der Abstand zweier Nachbarschichten, C wieder eine Summierungskonstante.

Es lässt sich nun ableiten, dass diese Grösse φ_n ausgedrückt werden kann in der Energie φ_1^*, mit der ein Atom in der ersten Schicht gebunden ist, falls keine anderen Schichten vorhanden sind, mit Hilfe der Formel:

$$\varphi_n = \varphi_1^* \left(\frac{K}{1-K^2}\right)^{2n-2}, \tag{2}$$

wo

$$K = \frac{\frac{C}{c^3}}{\frac{2B}{b^3} + \frac{1}{\alpha}}. \tag{3}$$

Setzen wir noch

$$K_1 = \left(\frac{K}{1-K^2}\right)^2, \tag{4}$$

so wird (2):

$$\varphi_n = \varphi_1^* K_1^{n-1}, \tag{5}$$

n ist die Anzahl adsorbierter Schichten.

Die gewöhnliche Dampfdruckformel lautet:

$$\ln p_0 = \frac{-\lambda_0}{RT} + B_0, \tag{6}$$

wo p_0 der gewöhnliche Sättigungsdruck, λ_0 die latente Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und B_0 eine temperaturabhängige Konstante bedeuten.

[1]) Dies steht im Gegensatz zur erwähnten Mitteilung, gibt aber besseren Anschluss an die Dampfdruckformel. Weiter wurde für das Dipolmoment μ, statt wie früher p geschrieben, so dass der Buchstabe p für den Dampfdruck gebraucht werden kann.

Für die adsorbierten Schichten gilt nun:

$$\ln p = \frac{-(\lambda_a + \varphi_n)}{RT} + B_a, \tag{7}$$

wo p der Dampfdruck, λ_a die latente Verdampfungswärme der adsorbierten Substanz usw. bedeuten.

Subtraktion von (6) und (7) gibt:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-\varphi_n}{RT} + \frac{\lambda_0 - \lambda_a + RT(B_a - B_0)}{RT}. \tag{8}$$

Setzen wir

$$\frac{\lambda_0 - \lambda_a + RT(B_a - B_0)}{RT} = K_3, \tag{9}$$

so erhalten wir:

$$\ln \frac{p}{K_3 p_0} = \frac{-\varphi_n}{RT} = \frac{-\varphi_1^*}{RT} K_1^{n-1}. \tag{10}$$

Mit

$$\frac{-\varphi_1^*}{RTK_1} = K_2 \tag{11}$$

wird dies:

$$\ln \frac{p}{K_3 p_0} = K_2 K_1^n, \tag{12}$$

die in § 1 schon genannte Formel.

In der von uns gebrauchten nochmals logarithmierten Formel:

$$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right) = m\beta + \gamma \tag{13}$$

bedeuten also:

$$\beta = \frac{n \log K_1}{m}, \tag{14}$$

wo m die adsorbierte Menge ist (da wir ja die Schichtenzahl nicht kennen) und

$$\gamma = \log(-0{\cdot}434\, K_2). \tag{15}$$

§ 7. Vergleich von CaF_2 und BaF_2.

Die Konstante K_1 können wir leider aus den experimentellen β-Werten noch nicht ermitteln, da in Gleichung (14) n nicht bekannt ist, was bedeutet, dass wir die Oberfläche nicht kennen. Da wir aber zur Beurteilung der Konstante K_2 doch etwas von K_1 wissen müssen, können wir uns überlegen, welche Änderung K_1 erleiden wird, wenn wir von CaF_2 auf BaF_2 übergehen. Gemäss Gleichung (3) ist K und also auch K_1 (4) um so grösser, je grösser die Polarisation von unten aus $\left(\frac{C}{c^3}\right)$ oder je kleiner die Beeinflussung durch die Nachbardipole

in derselben Schicht $\left(\frac{2B}{b^3}\right)$ ist. Bei dem Übergang von CaF_2 auf BaF_2 wird nun, da das Gitter dasselbe ist, B gleich bleiben, b aber grösser werden, so dass $\frac{2B}{b^3}$ kleiner wird. Die Veränderung von $\frac{C}{c^3}$ ist weniger leicht zu zeigen; hier bleibt c konstant, C kann sich aber ändern, da in dieser Summierungskonstante Winkel eingehen, welche sich ändern. Zwei parallele Dipole haben nämlich eine gegenseitige Energie:

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}(1 - 3\cos^2\psi),$$

wenn r der Abstand und ψ der Winkel ist, welcher von der Verbindungslinie der Dipole und der Dipolachsen gebildet wird. Bei der Bildung der Summierungskonstante B sind alle Winkel $\psi = 90°$. Bei C ist der erste Term $2\frac{\mu_1 \mu_2}{c^3}$, da $\psi = 0$ (Anziehung durch den Dipol, auf dem das betrachtete Atom sich befindet). Der zweite Term kann schon negativ sein, da die Dipole dann schon einander abstossen. Wenn z. B. die Jodatome auf den positiven Ionen einer Kubusfläche des Calciumfluoridtypus angeordnet sind und der gegenseitige Abstand der Jodatome (also auch der positiven Ionen) wird wieder b, der gegenseitige Abstand der Jodschichten wieder c genannt, so wird:

$$C = 2 - \frac{4c^3}{(c^2+b^2)^{3/2}}\left(1 - \frac{3c^2}{c^2+b^2}\right) - \frac{4c^3}{(c^2+2b^2)^{3/2}}\left(1 - \frac{3c^2}{c^2+2b^2}\right)$$
$$- \frac{4c^3}{(c^2+4b^2)^{3/2}}\left(1 - \frac{3c^2}{c^2-4b^2}\right) - \frac{8c^3}{(c^2+5b^2)^{3/2}}\left(1 - \frac{3c^2}{c^2+5b^2}\right) - \cdots.$$

Ist also $b = c$, so bekommt man:

$$C = 2 + \frac{1}{\sqrt{2}} + 0 - \frac{8}{25\sqrt{5}} - \frac{4}{6\sqrt{6}} - \cdots$$

und der Dipol wird also in der $n$ten Schicht durch die fünf nächsten Dipole der $(n-1)$ten Schicht angezogen, durch die vier darauffolgenden nicht beeinflusst, durch die dann folgenden abgestossen.

Ist aber $b = 1{\cdot}5\,c$, was z. B. bei CaF_2 nahezu der Fall sein würde[1]), so wird:

$$C = 2 - 4 \cdot 0{\cdot}0135 - \cdots,$$

so dass nur der nächste Dipol der $(n-1)$ten Schicht anzieht, weiter alle anderen abstossen.

[1]) Der Radius eines Jodatoms ist $1{\cdot}35 \cdot 10^{-8}$ cm, also können wir vorläufig für $c = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$ cm nehmen, während b, der kürzeste Abstand zwischen zwei Calciumionen in der Kubusfläche, bei CaF_2 $3{\cdot}85 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt.

Eine Überschlagsrechnung lehrt nun, dass, wenn man von CaF_2 auf BaF_2 übergeht, der Term $\frac{C}{c^3}$ etwas kleiner wird, so dass die Vergrösserung des Termes $\frac{2B}{b^3}$ bei weitem überwiegend ist. Wir kommen also zum Schluss, dass der K-Wert und also auch der K_1-Wert bei BaF_2 grösser ist als bei CaF_2.

$$K_{1_{BaF_2}} > K_{1_{CaF_2}}.$$

Es sei noch hinzugefügt, dass, wenn der gegenseitige Abstand zweier Dipole in derselben Schicht (b) so gross ist, dass die gegenseitige Beeinflussung vernachlässigt werden darf, Gleichung (3) einfach übergeht in

$$K = \frac{\frac{2}{c^3}}{\frac{1}{\alpha}} \tag{3a}$$

und der K_1-Wert unabhängig ist vom Salzgitter.

Der Wert von K_2.

Für die γ-Werte hatten wir bei CaF_2 0·43 gefunden und hier bei BaF_2 0·48 (§ 4). Dies bedeutet also, dass der K_2-Wert für BaF_2 grösser ist als für CaF_2, und zwar finden wir, gemäss (15):

$$\text{für } CaF_2\text{: } K_2 = 6{\cdot}2,$$
$$\text{für } BaF_2\text{: } K_2 = 6{\cdot}9^5.$$

Hieraus folgt nun weiter, da wir oben sahen, dass

$$K_{1_{BaF_2}} \geq K_{1_{CaF_2}}$$

mit Hilfe von Gleichung (11):

$$\varphi^*_{1_{BaF_2}} > \varphi^*_{1_{CaF_2}}.$$

Dies bedeutet, dass Jod von der Bariumfluoridschicht stärker polarisiert wird als von der Calciumfluoridschicht.

Wenn aber die Jodatome von den positiven Ionen polarisiert und adsorbiert würden, so hätte man erwarten können, dass gerade die CaF_2-Oberfläche am besten polarisieren würde. So lehrt eine Überschlagsrechnung, wenn man eine Kubusfläche betrachtet, wobei angenommen wird, dass pro Calciumion auch zwei Fluorionen in der Oberflächenschicht vorkommen und man weiter annimmt, dass die Polarisierbarkeit des Jods $5 \cdot 10^{-24}$ ist, dass in diesem Falle φ_1^* bei

CaF_2 3450 cal pro Grammatom beträgt[1]), während bei BaF_2 φ_1^* 2300 cal pro Grammatom wird.

Ein grösserer φ_1^*-Wert bei BaF_2 bedeutet, dass die Polarisation durch die Fluorionen erfolgt. Dies kann aber nur der Fall sein, wenn die Fluorionen die Aussenseite der Schicht bilden.

Wie schon in der vorigen Mitteilung erwähnt[2]) wurde, lässt sich dies bei einer Oktaederfläche sehr gut vorstellen, da man in diesem Falle einen Schnitt (Spaltfläche) zwischen zwei Fluorionenschichten hindurch machen kann, wodurch immer in ganz natürlicher Weise sich eine Aussenschicht bilden kann, welche aus Fluorionen besteht.

Der Wert von K_3.

In der vorigen Mitteilung haben wir bei CaF_2 angenommen, dass die Jodatome sich auf den Fluorionen anlagern, wodurch auf 12·9 Å² eine Adsorptionsstelle vorhanden ist.

Da der Radius eines Jodatoms 1·35 Å beträgt, beansprucht das Jodatom eine Fläche von 6·3 Å². Es ist also auch noch möglich, dass sich die adsorbierten Jodatome gerade zwischen den Fluorionen anlagern, beispielsweise jedesmal über den Schwerpunkt eines von drei Fluorionen gebildeten Dreiecks, wie es in Fig. 1 zum Ausdruck gebracht worden ist. In dieser Figur stellen die schwarzen Kreise die Fluorionen der Oberfläche, die weissen Kreise die adsorbierten Atome vor. In diesem Falle sind doppelt soviel Adsorptionsstellen vorhanden und es ist für jedes Jodatom 6·4 Å² Platz vorhanden[3]). So würden dann die Jodatome beinahe ebenso dicht gepackt sein als im festen Jod, woraus man vielleicht wieder schliessen könnte, dass λ_a und B_a von Gleichung (7) ungefähr denselben Wert aufweisen müssen als λ_0 und B_0. Dies bedeutet aber, dass der Wert von K_3 [Gleichung (9)] nicht viel von

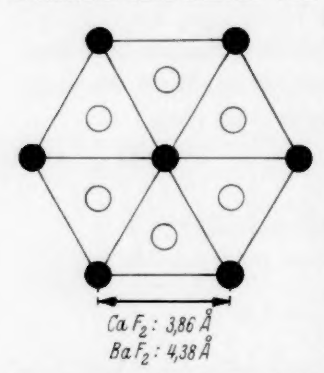


Fig. 1. Anordnung der Jodatome zwischen den Fluorionen.

[1]) J. H. de Boer, Physica 8, 145. 1928. [2]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) 13, 152. 1931. [3]) Es sind noch mehr Anordnungen möglich, wobei 6·4 Å² Platz für jedes Atom vorhanden ist, auch eine solche, bei der je 2 Atome zusammen noch 1 Molekül bilden würden.

eins abweichen kann. Wir haben in der vorigen Mitteilung gesehen, dass 1·1 gefunden wurde.

Bei BaF_2 aber befinden sich die Jodatome weiter auseinander, für jedes Atom ist dann 8·4 Å² vorhanden, der K_3-Wert wird grösser sein; wir fanden 2·1⁵.

Es muss allerdings hervorgehoben werden, dass eine so dichte Packung eine grosse Beeinflussung der Nachbardipole bedeutet, also ein kleiner Wert von K_1, wodurch kaum eine Adsorption mit mehreren Schichten möglich ist. Ist aber nur monoatomare Adsorption vorhanden, so sind unsere Formeln nur Interpolationsformeln und die Konstanten haben nicht den Wert, den wir ihnen hier beilegen.

§ 8. Optische Hinweise auf eine grössere Polarisation von Seiten der BaF_2-Oberfläche.

Die an CaF_2 adsorbierte Jodschicht ist braun gefärbt, ihr Lichtabsorptionsspektrum ist gegenüber dem von gewöhnlichem Jod nach Violett verschoben. Die auf BaF_2 adsorbierte Jodschicht ist mehr

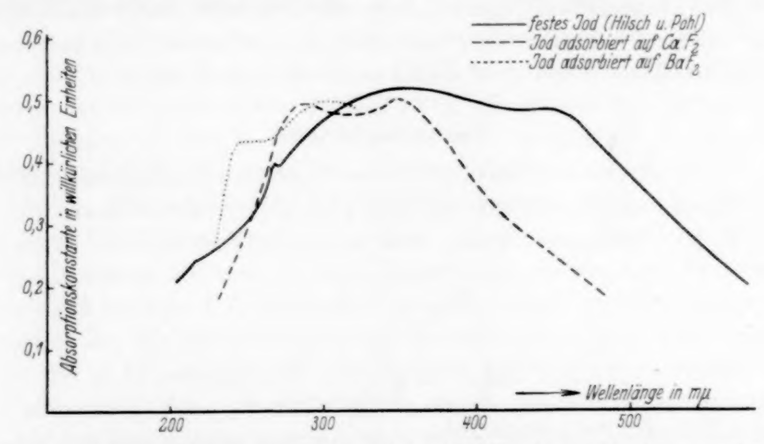


Fig. 2. Lichtabsorptionsspektren von festem Jod und von adsorbiertem Jod.

gelb gefärbt. Vorläufige Messungen des Absorptionsspektrums haben ergeben, dass es noch weiter ins Ultraviolett verschoben ist.

In Fig. 2 sind die Absorptionsspektra vereinigt, die von gewöhnlichem Jod wurden von Hilsch und Pohl gemessen [1]). Durch die Polarisation kommt also eine Violettverschiebung zustande, und zwar

[1]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik 48, 392. 1928.

bei BaF_2 mehr als bei CaF_2, was also auch hier auf eine grössere Polarisation hinweist. Die Lichtabsorptionskurve einer KJ_3-Lösung hat einen ziemlich ähnlichen Verlauf wie die von Jod an Calciumfluorid adsorbiert, aus den Messungen von WINTHER[1]) gehen auch zwei Maxima hervor, und zwar bei ~ 3600 Å und ~ 2800 Å. Es scheint also, als ob eine Polarisation durch die negativen Jodionen (in der KJ_3-Lösung) ungefähr dieselbe Veränderung bewirkt als eine Polarisation durch die negativen Fluorionen der CaF_2-Schicht. In indifferenteren Lösungsmitteln, wie vielen organischen Flüssigkeiten, ist Jod bekanntlich violett gefärbt und die Lichtabsorption liegt mehr nach Rot verschoben[2]).

Wie schon früher veröffentlicht wurde[3]), liegt die Rotgrenze des äusseren Photoeffektes von einer dünnen, an einer CaF_2-Schicht adsorbierten Caesiumschicht bei ungefähr 7000 Å, während Adsorption an BaF_2 eine Rotgrenze von 7300 Å ergibt. Auch hier ist also wieder die Beeinflussung von seiten der BaF_2-Schicht grösser als von seiten der CaF_2-Schicht. Übrigens weist schon die Rotverschiebung der photoelektrischen Eigenschaften des Caesiums durch die Adsorption auf eine negative Oberfläche der Salzschichten hin. Auf diesen Zusammenhang hoffen wir später noch zurückzukommen.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Messungen von Adsorptionsisothermen von Jod an dünnen vakuumsublimierten BaF_2-Schichten beschrieben.

2. Die Isothermen lassen sich durch die Formel:

$$\ln \frac{p}{K_3 p_0} = K_2 K_1^n,$$

oder

$$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right) = \beta m + \gamma$$

darstellen. Es wird gefunden:

$$K_3 = 2 \cdot 1^5, \qquad \gamma = 0 \cdot 48.$$

3. Wie bei CaF_2 ist β wieder um so kleiner, je mehr Salz genommen wurde. Eine Multiplikation der gefundenen β-Werte mit den Salzmengen ergibt eine konstante Zahl.

---

1) CH. WINTHER, Z. physikal. Ch. **108**, 236. 1924. 2) Absorptionsspektren in diesen Lösungsmitteln sind unter anderen von L. S. ORNSTEIN und H. C. BURGER (Akad. Amsterdam Versl. **29**, 573. 1920) gemessen worden. 3) J. H. DE BOER und M. C. TEVES, Z. Physik **65**, 489. 1930.

4. Bei gleichbleibender Art des Sublimierens ist die Oberfläche der erhaltenen BaF_2- oder CaF_2-Schichten den Salzmengen proportional. Dies deutet auf eine lamellenartige Struktur der Salzschichten hin.

5. Die mittlere Dicke dieser Lamellen lässt sich ermitteln, wenn wir wissen, wieviel Schichten Jod maximal adsorbiert werden können. Falls die Adsorption monoatomar ist, so sind die Lamellen bei BaF_2 drei (oder sechs) Moleküle, bei CaF_2 sechs bis sieben (oder 13) Moleküle dick.

6. Die Konstante K_1 der oben erwähnten Formel (ein Mass für die Abnahme der Dipolgrösse in den darauffolgenden adsorbierten Schichten) ist bei BaF_2 grösser als bei CaF_2.

7. Während hier $\gamma = 0.48$ gefunden wurde, war bei CaF_2 $\gamma = 0.43$. Dies bedeutet, dass Jod von Bariumfluoridschichten stärker polarisiert wird als von Calciumfluoridschichten.

8. Dies bedeutet weiter, dass die Oberflächen dieser Salzschichten aus Fluorionen bestehen, was in ganz natürlicher Weise vor sich gehen kann, wenn die Oberflächen Oktaederflächen sind.

9. Wenn die Jodatome über den Schwerpunkten der von den Fluorionen gebildeten Dreiecke angelagert werden, ist für jedes Jodatom bei CaF_2 6·4 Å², bei BaF_2 8·4 Å² Platz vorhanden. Bei dichter Packung ist für jedes Jodatom 6·3 Å² nötig. Es ist möglich, dass durch diese Anpassung des vorhandenen an den benötigten Raum der K_3-Wert bei CaF_2 nur wenig von eins abweicht.

10. Das Lichtabsorptionsspektrum des Jods ist durch die Adsorption nach Violett verschoben, und zwar bei BaF_2 mehr als bei CaF_2, was auch wieder auf eine grössere Polarisation durch BaF_2 hinweist.

11. Da auch in KJ_3-Lösungen, wo Jod durch negative Jodionen polarisiert ist, das Lichtabsorptionsspektrum nach Violett verschoben ist, ist die in 10 erwähnte Violettverschiebung wieder eine Stütze für die Auffassung, dass die Polarisation durch die Fluorionen erfolgt.

12. Die Rotverschiebung der photoelektrischen Eigenschaften des Caesiums durch eine Adsorption an diesen Salzschichten, die auch wieder bei BaF_2 grösser ist als bei CaF_2, weist ebenfalls auf eine negative Oberfläche.

Bei den verschiedenen Versuchen wurde ich wesentlich unterstützt durch die Herren J. Broos, J. J. Jonkers und L. A. H. Wolters, wofür ich ihnen hier herzlich danken möchte.

Eindhoven, Juni 1931.

Bemerkung zum Prinzip der freien Drehbarkeit in Molekülen mit einfacher Kohlenstoffbindung.

Von

Carl Wagner.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 31.)

Aus der spezifischen Wärme von Äthan wird geschlossen, dass keine freie Rotation der beiden Methylreste gegeneinander vorliegt, sondern eine Verdrillungsschwingung.

Durch Bestimmung von Dipolmomenten sowie durch Untersuchung der Beugungserscheinungen von Röntgen- und Elektronenstrahlen in Gasen ist in letzter Zeit mehrfach versucht worden, das Prinzip der freien Drehbarkeit bei einfacher Kohlenstoffbindung zu präzisieren. Im Anschluss an Überlegungen von L. Ebert[1]) sei nachfolgend eine Folgerung aus den spezifischen Wärmen von Äthan (C_2H_6) wiedergegeben. Bei $-82°$ C beträgt die spezifische Wärme pro Mol bei konstantem Volumen und reduziert auf den idealen Gaszustand nach W. Heuse[2]) 8 cal/Grad · Mol, also gerade 2 cal mehr, als einem starren Molekül mit drei Trägheitsmomenten entspricht. Die überschüssigen 2 cal sind inneren Freiheitsgraden zuzuschreiben. Die Verdrehung der beiden Methylradikale gegeneinander entspricht einem Freiheitsgrad. Folglich würde bei freier Rotation (d. h. Änderungen der potentiellen Energie klein gegen kT) nur 1 cal als Zusatzanteil der spezifischen Wärme auftreten[3]). Da das nahe verwandte Äthylen

[1]) L. Ebert, Leipziger Vorträge **1929**, 74 bis 75.

[2]) W. Heuse, Ann. Physik (4) **59**, 86. 1919.

[3]) Bei Abzählung der sämtlichen (äusseren und inneren) rotatorischen Freiheitsgrade kam L. Ebert (loc. cit.) irrtümlicherweise zu insgesamt fünf statt vier Freiheitsgraden und konnte somit zwischen freier Rotation und Verdrillungsschwingung nicht unterscheiden. Tatsächlich sind die Drehbewegungen durch Angabe von jeweils vier Winkelgeschwindigkeiten vollständig gekennzeichnet. Zunächst sind zwei Winkelgeschwindigkeiten des Gesamtmoleküls mit Achsen senkrecht zur $C—C$-Verbindungsgeraden zu zählen. Für die restlichen zwei Winkelgeschwindigkeiten gibt es mehrere Möglichkeiten der Beschreibung: a) Angabe der Rotationsgeschwindigkeiten jedes der beiden CH_3-Reste mit der $C—C$-Verbindungsgeraden als Achse. b) Angabe der Rotationsgeschwindigkeit der beiden CH_3-Reste relativ zueinander; ferner: Angabe der Winkelgeschwindigkeit des einen der beiden CH_3-Reste relativ zu einem äusseren Koordinatensystem.

(C_2H_4) sich bei der gleichen Temperatur als praktisch starres Molekül zeigt, ist auch für Äthan die Entwicklung weiterer Freiheitsgrade nicht anzunehmen. Vielmehr ist zu schliessen, dass keine freie Rotation vorliegt, sondern dass wesentliche Änderungen der potentiellen Energie bei Verdrehung der beiden CH_3-Reste gegeneinander auftreten. Da der betreffende Anteil der spezifischen Wärme etwa 2 cal beträgt, scheint es sich um annähernd harmonische Schwingungsbewegungen zu handeln, deren $h\nu$ klein gegen kT ist. Nach L. Ebert können diese als Verdrillungsschwingungen bezeichnet werden. Bei dreizähliger Symmetrie der CH_3-Reste sind alsdann im Äthan jeweils drei gleichberechtigte Minima der potentiellen Energie anzunehmen[1]).

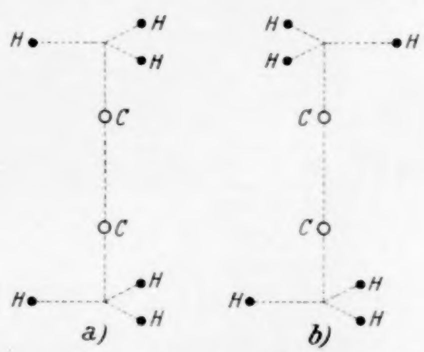


Fig. 1. Gleichgewichtslagen der H-Atome im Äthan. a) Modell mit Symmetrieebene senkrecht zur C—C-Verbindungsgeraden. b) Modell mit Symmetriezentrum.

Diese entsprechen entweder einem Molekülmodell mit Symmetrieebene senkrecht zur C—C-Verbindungsgeraden oder einem Modell mit Symmetriezentrum. (Bei senkrechter Stellung der C—C-Achse liegen die Wasserstoffatome der beiden CH_3-Reste im ersten Falle jeweils senkrecht übereinander; im zweiten Falle sind die beiden Methylradikale gegeneinander um 60° verdreht; vgl. Fig. 1.) Eine Entscheidung zwischen beiden Modellen kann zunächst nicht gegeben werden, ebensowenig eine Deutung der Kräfte. Für Paraffine und Fettsäuren im festen Zustand wird auf Grund röntgenographischer Untersuchungen eine ebene Zickzackkette angenommen; für diesen Fall gilt also die Konfiguration in Fig. 1b.

Nach Überlegungen von L. Ebert[2]) über den Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen und Abschätzung der Beiträge der übrigen

[1]) Vgl. L. Ebert, loc. cit., Fig. 5. [2]) Loc. cit., Fig. 4.

Freiheitsgrade bleibt die Differenz von etwa 2 cal auch noch bei höherer Temperatur erhalten. Daher ist bis etwa $+20°$ C freie Rotation noch nicht anzunehmen. Infolgedessen scheint es zweckmässig, auch bei Diskussion von Dipolmessungen bei Zimmertemperatur sowie der Beugungsmaxima von Röntgen- und Elektronenstrahlen für Äthanderivate nicht mit freier Rotation zu rechnen, sondern mit den in Fig. 1 angedeuteten Modellen mit bestimmten Gleichgewichtslagen.

Von Disubstitutionsprodukten des Äthans sind hiernach Stereoisomere zu erwarten. Die bisher angenommene Unmöglichkeit ihrer präparativen Darstellung dürfte einfach darauf zurückzuführen sein, dass die Potentialmulden für die einzelnen Gleichgewichtslagen im vorliegenden Falle nicht tief genug sind, um eine gegenseitige Umlagerung innerhalb der relativ langen Zeiten präparativen Arbeitens auszuschliessen.

Jena, Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Instituts d. Universität.